



# Spectroscopie optique nonlinéaire à $1,55\ \mu\text{m}$ de boîtes quantiques et de nanotubes de carbone

Dac Trung Nguyen

## ► To cite this version:

Dac Trung Nguyen. Spectroscopie optique nonlinéaire à  $1,55\ \mu\text{m}$  de boîtes quantiques et de nanotubes de carbone. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. Français. NNT : . tel-00628240v3

**HAL Id: tel-00628240**

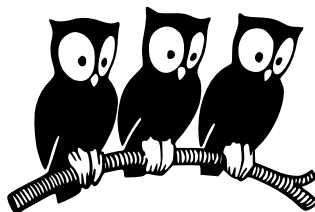
**<https://theses.hal.science/tel-00628240v3>**

Submitted on 3 Dec 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Laboratoire Pierre Aigrain  
Département de Physique  
ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE



## Spectroscopie optique nonlinéaire à $1,55\ \mu\text{m}$ de boîtes quantiques et de nanotubes de carbone

Thèse présentée par **Dac Trung NGUYEN**  
pour obtenir le grade de Docteur de l'université Paris VI  
Spécialité : Physique

Soutenue le 6 juillet 2011 devant le jury composé de

Mme.	Maria CHAMARRO	Présidente du jury
M.	Bernard GIL	Rapporteur
M.	Jean-Sébastien LAURET	Examineur
M.	Sébastien SAUVAGE	Rapporteur
M.	Philippe ROUSSIGNOL	Membre invité
M.	Guillaume CASSABOIS	Directeur de thèse

---

# Table des matières

<b>Remerciement</b>	<b>5</b>
<b>Résumé</b>	<b>7</b>
<b>Introduction</b>	<b>9</b>
Bibliographie . . . . .	12
<b>1 Spectroscopie de saturation</b>	<b>15</b>
1.1 Principe de la spectroscopie par saturation d'absorption . . . . .	15
1.1.1 Problématique . . . . .	15
1.1.2 Saturation d'absorption . . . . .	17
1.1.3 Spectroscopie de saturation . . . . .	24
1.1.4 Du système à deux niveaux à la boîte quantique et au nano- tube de carbone . . . . .	27
1.2 Montage du dispositif expérimental . . . . .	28
1.2.1 Sources lasers . . . . .	28
1.2.2 Alignement . . . . .	31
1.2.3 Détection . . . . .	42
1.2.4 Acquisition . . . . .	48
1.3 Conclusion . . . . .	50
Bibliographie . . . . .	51
<b>2 Relaxation électronique intrabande 0D</b>	<b>57</b>
2.1 Généralités sur les nitrures . . . . .	57
2.1.1 Épitaxie par jets moléculaires . . . . .	57
2.1.2 Propriétés structurales . . . . .	58
2.1.3 Propriétés opto-électroniques . . . . .	59
2.1.4 Polarisation . . . . .	61
2.1.5 Champ électrique interne . . . . .	62
2.2 Boîtes quantiques GaN/AlN . . . . .	63
2.2.1 Croissance Stranski–Krastanow . . . . .	63
2.2.2 Morphologie . . . . .	65
2.2.3 États électroniques confinés . . . . .	66
2.3 Absorption intrabande $s - p_z$ . . . . .	68
2.3.1 Règles de sélection . . . . .	68
2.3.2 Absorption intrabande . . . . .	69



## Table des matières

---

2.4	Élargissement homogène . . . . .	71
2.4.1	Échantillon . . . . .	71
2.4.2	Superposition des faisceaux dans la zone active . . . . .	72
2.4.3	Mesure de la transmission différentielle . . . . .	75
2.4.4	Profil spectral : lorentzien ou gaussien ? . . . . .	77
2.4.5	Dépendance de l'amplitude du signal en intensité d'excitation . . . . .	79
2.4.6	Largeur homogène d'absorption . . . . .	83
2.4.7	Élargissement homogène en puissance et en température . . . . .	85
2.4.8	Décohérence assistée par phonons . . . . .	86
2.5	Conclusion . . . . .	88
	Bibliographie . . . . .	89
<b>3</b>	<b>Nonlinéarités excitoniques 1D</b>	<b>97</b>
3.1	Propriétés générales . . . . .	99
3.1.1	Synthèse . . . . .	99
3.1.2	Structure cristalline . . . . .	99
3.1.3	Structure de bandes . . . . .	103
3.1.4	Excitons dans les nanotubes de carbone . . . . .	110
3.2	Préparation des échantillons . . . . .	112
3.3	Résultats de caractérisation des échantillons . . . . .	115
3.3.1	AFM et SEM . . . . .	115
3.3.2	Absorption linéaire . . . . .	118
3.3.3	Photoluminescence . . . . .	120
3.4	Mesure de la largeur homogène excitonique . . . . .	122
3.4.1	Spécificités expérimentales . . . . .	123
3.4.2	Résultats de mesure . . . . .	124
3.5	Nonlinéarités excitoniques 1D . . . . .	126
3.5.1	Réduction de force d'oscillateur . . . . .	128
3.5.2	Élargissement collisionnel exciton-exciton . . . . .	131
3.5.3	Méthode d'analyse des résultats . . . . .	133
3.5.4	Densité d'excitons photo-crées . . . . .	135
3.5.5	Comparaison théorie-expérience . . . . .	137
3.6	Décohérence assistée par phonons . . . . .	140
3.6.1	Résultats expérimentaux . . . . .	140
3.6.2	Interaction exciton-phonon . . . . .	141
3.6.3	Analyse des résultats expérimentaux . . . . .	142
3.6.4	Calcul du déphasage induit par absorption de phonons . . . . .	143
3.7	Conclusion . . . . .	144
	Bibliographie . . . . .	145
	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>151</b>
	<b>A Fabrication des diaphragmes</b>	<b>153</b>
	<b>B Extraction de <math>\Delta f/f</math> et <math>\Delta\Gamma/\Gamma</math> à partir des mesures</b>	<b>157</b>

# Remerciement

L'aboutissement de cette thèse est dû à différentes personnes, qui ont contribué chacun à sa façon, que je souhaite remercier chaleureusement.

Je remercie d'abord les membres du jury d'avoir répondu à notre invitation et d'avoir géré leurs emplois du temps pour être là pendant cette période bien remplie qu'est la fin de l'année scolaire. En particulier, merci aux deux rapporteurs pour leurs remarques absolument pertinentes.

La *personne première* dont le rôle est indispensable est Guillaume Cassabois mon directeur de thèse. Je lui dois cette thèse et je lui dis un grand merci pour tout ce qu'il m'a appris. La thèse a été pour moi une extraordinaire occasion d'apprendre : quand je compare moi d'aujourd'hui et moi du début de la thèse en 2007, je me rends comptes que ces années m'ont quand même rapporté des choses ! Je remercie Guillaume aussi de ce qu'il m'a toujours encouragé et de ce qu'il a toujours confiance en moi même quand des doutes m'envahissent. Quel chemin que j'ai fait avec lui !

Ensuite, je remercie Philippe Roussignol pour sa gentillesse, pour m'avoir accueilli dans le groupe "Optique cohérente et nonlinéaire" et d'avoir encadré ma thèse autant au niveau scientifique qu'au niveau administratif. Merci à Christophe Voisin pour avoir partagé ses larges connaissances des nanotubes de carbone, qui nous ont ouvert le plus grand volet de recherche dans cette thèse. Merci également à Jérôme Tignon pour ses commentaires. Je tiens à remercier en particulier Christos Flytzanis, chercheur émérite du groupe, pour nous avoir partagé une petite partie de ses vastes connaissances qui s'étend de la physique, la chimie, la biologie jusqu'aux langues vivantes et les beaux arts. Merci pour ses commentaires pertinents et son esprit critique. En plus de ses compétences en tant que théoricien, je suis persuadé qu'il fera *aussi* un bon expérimentateur.

Je remercie également la direction du labo, à l'instar des directeurs successifs Claude Delalande et Jean-Marc Berroir ; et les secrétaires Anne Matignon et Fabienne Renia pour leurs disponibilités et leurs aides.

Les échantillons sont apparemment indispensables à cette thèse expérimentale. Ainsi j'exprime ma profonde reconnaissance à nos collaborateurs qui nous les ont fournis : Eva Monroy au Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) de Grenoble, Maria Tchernycheva et François Julien de l'Institut d'Électronique Fondamentale (IEF) à l'Université Paris Sud pour les boîtes quantiques GaN/AlN ; Cyrielle Roquetalet et Jean-Sébastien Lauret au Laboratoire de Physique Quantique et Moléculaire (LPQM) de l'École Normale Supérieure de Cachan pour les nanotubes

de carbone. Je remercie aussi d'autres collaborateurs qui nous ont fourni d'autres échantillons sur lesquels nos recherches n'ont pas donné de résultats bien aboutis mais qui aident à mieux comprendre le fonctionnement de l'expérience.

Les supports techniques sont également cruciaux : je remercie les techniciens et ingénieurs du laboratoire : Pascal Morfin et Sylvain Pleydel pour la conception et la réalisation des pièces mécaniques ; Anne Denis, David Darson et Philippe Pace pour les composantes électroniques ; Olivier Andrieu et Thierry Desvignes pour la cryogénie ; François-René Ladan, Pascal Morfin (encore une fois) et Michael Rosticher pour la salle blanche. Merci aussi aux informaticiens Frédéric Ayrault et Allan Uguet pour leurs coups de pouce.

Pendant ces années de thèse, j'ai partagé beaucoup de bons moments, que ce soit au bureau, en salle d'expérience, à la cafétéria ou à la cantine ; avec mes collègues-amis stagiaires, thésards et post-docs. À commencer avec les prédécesseurs : Carole Diederichs, Arnaud Verger, Alice Berthelot, Thomas Grange, Nicolas Péré-Laperne ; ensuite les "camarades de promo" : Florian Iglesias, Timothée Lecomte, Jairo Ricardo Cardenas Nieto, Dimitri Oustinov, François Parmentier ; et puis les successeurs Hai Son Nguyen, Benjamin Langlois, Fabien Vialla, sans oublier les deux stagiaires Wolf Wüster et Nicolas Bruot qui ont travaillé avec moi sur la manip. Merci entre autres pour les goûters, les blagues et anecdotes scientifiques ou presque. Bon vent à vous tous !

Merci aussi aux autres qui ont été toujours là quand j'avais besoin d'eux. Merci à *la maison de Vitry* avec Cuong en particulier, ainsi que Pierre pour l'aide de logement pendant la fin de thèse. J'en profite pour glisser un merci à Pierre pour tout ce qu'il a fait pour moi jusque là. Merci à *la maison d'Ivry et compagnie* pour les plats du pot de thèse qui ont absolument conquis le public. Merci au club de badminton pour des séances sportives péchues mais sympathiques.

Plus généralement, je suis reconnaissant à ceux qui m'ont guidé vers les sciences, parmi lesquelles la physique : mes parents et la bibliothèque familiale de mon père, mes professeurs (y compris encore mes parents) en particulier professeur Nguyen Van Hieu qui a fortement influencé mon parcours universitaire.

Merci à Pauline pour son encouragement constant et inconditionnel. En effet ma chérie, "on n'ira jamais aussi loin que lorsqu'on ne sait pas où on va".

Enfin, merci à tous les membres de ma famille pour leur soutien, leur encouragement et leur confiance en moi, ceux qui m'ont permis d'en arriver là. Ma thèse leur est dédiée.

# Résumé

## Spectroscopie optique nonlinéaire à 1,55 $\mu\text{m}$ de boîtes quantiques GaN/AlN et de nanotubes de carbone

La technique originale de spectroscopie par saturation d'absorption, dite *hole-burning spectral*, est mise en œuvre pour étudier l'élargissement *homogène* de transitions optiques à 1,55  $\mu\text{m}$  dans deux types de nanostructures.

Pour les *boîtes quantiques GaN/AlN*, notre expérience constitue la première mesure directe de la largeur homogène de la transition intrabande  $s - p_z$ . Des études en puissance démontrent le rôle prédominant des processus Auger dans la relaxation de population des niveaux. Le profil spectral d'absorption homogène s'avère gaussien. La forte augmentation de la largeur homogène entre 5 K et 30 K suggère des mécanismes de décohérence autres que le couplage aux phonons acoustiques, comme la diffusion spectrale.

Dans le cas des *nanotubes de carbone*, notre dispositif expérimental permet d'étudier finement l'évolution du spectre d'absorption homogène de la transition électronique fondamentale sur une large gamme de puissance et pour des températures allant de 5 K à 300 K. Les études en puissance mettent en évidence quantitativement la contribution prédominante de l'élargissement collisionnel et la contribution marginale de la réduction de force d'oscillateur au signal nonlinéaire. Deux processus d'interaction à deux excitons sont analysés : l'annihilation exciton-exciton (EEA) et la diffusion exciton-exciton (EES), et nous révélons la nature hybride Wannier-Frenkel particulière des excitons dans les nanotubes de carbone. Finalement, nous étudions le déphasage assisté par phonons et nous mettons en évidence les caractéristiques du couplage exciton-phonon, liées au caractère unidimensionnel.

**Mots clés :** *Saturation d'absorption, spectroscopie nonlinéaire, élargissement homogène, transition intrabande, boîte quantique GaN/AlN, processus Auger, nanotube de carbone, transition excitonique fondamentale  $S_{11}$ , décohérence assistée par phonons, nonlinéarités excitoniques, annihilation exciton-exciton, diffusion exciton-exciton.*

---

## Nonlinear optical spectroscopy at 1.55 $\mu\text{m}$ of GaN/AlN quantum dots and carbon nanotubes

The original *spectral hole-burning* spectroscopy is implemented to study *homogeneous broadening* of optical transitions at 1.55  $\mu\text{m}$  in two different kinds of nanosystems.

For *GaN/AlN quantum dots*, our experiment makes up the first direct measurement of the homogeneous linewidth of the  $s - p_z$  intraband transition. The square-root dependence of the differential transmission signal with the incident pump power reveals the importance of Auger scattering in population relaxation dynamics. The homogeneous spectral profile turns out to be gaussian. The strong increase of homogeneous broadening between 5 K and 30 K suggests different dephasing mechanisms other than phonon-coupling.

In the case of *carbon nanotubes*, our experimental setup allows us to study thoroughly the change of absorption homogeneous spectra over a wide range of pump power and for temperatures ranging from 5 K to 300 K. The power dependence of the signal shows quantitatively the prevailing contribution of collisional broadening and the marginal contribution of oscillator strength reduction to the optical nonlinear signal. We analyzed two types of exciton-exciton interaction : Exciton-Exciton Annihilation (EEA) and Exciton-Exciton Scattering (EES) and we reveal the special Wannier-Frenkel hybrid nature of excitons in carbon nanotubes. Finally, we study the phonon-assisted dephasing and we highlight original features of the exciton-phonon coupling in unidimensional systems such as carbon nanotubes.

**Key words :** *Absorption saturation, nonlinear optical spectroscopy, homogeneous broadening, intraband transition, GaN/AlN quantum dot, Auger, carbon nanotube, fundamental excitonic transition  $S_{11}$ , phonon-assisted dephasing, excitonic nonlinearities, Exciton-Exciton Annihilation, Exciton-Exciton Scattering.*

# Introduction

Avec l'expansion des télécommunications par fibre optique à des longueurs d'onde  $\lambda \sim 1,55 \mu\text{m}$  ( $E = hc/\lambda \sim 0,8 \text{ eV}$ ), il y a la nécessité de développer des dispositifs électro-optiques fonctionnant autour de cette longueur d'onde. À côté des matériaux tels que l'InGaAs et le Germanium qui sont actuellement utilisés dans les photo-détecteurs pour le proche infrarouge jusqu'à environ 1700 nm, les nanostructures originales que sont les boîtes quantiques auto-organisées GaN/AlN et les nanotubes de carbone se présentent comme très prometteuses.

Les progrès dans la maîtrise des technologies de synthèse de nanostructures ont permis l'élaboration des boîtes quantiques GaN/AlN [0.1, 0.2], et des nanotubes de carbone [0.3] qui sont d'un point de vue fondamental, d'excellents exemples de systèmes de confinement quantique, et dont les perspectives d'application sont nombreuses.

Les nitrures AlN, GaN et leurs alliages possèdent des bandes interdites d'énergies élevées qui se trouvent dans le domaine spectral du proche ultraviolet. Ils sont couramment utilisés pour des applications photoniques de haute énergie, comme des photo-détecteurs, des LEDs et des lasers bleus et ultraviolets [0.4, 0.5, 0.6, 0.7] dont le fonctionnement repose sur la transition optique *interbande* au voisinage du centre de zone. Depuis quelques années ces matériaux font également l'objet d'études de leurs transitions optiques *intrabandes*, dans le but de réaliser des dispositifs dans le proche infrarouge. En effet, dans le système GaN/AlN, la grande discontinuité de bandes de conduction combinée au champ électrique interne géant permettent d'obtenir des transitions intrabandes à des longueurs d'onde exceptionnellement courtes qui couvrent le domaine des télécommunications optiques [0.8]. La maîtrise des techniques de croissance a permis d'atteindre des couches très fines et ainsi les longueurs d'onde des télécommunications  $1,3 - 1,55 \mu\text{m}$  et jusqu'à  $1,08 \mu\text{m}$  (Kishino et al. [0.9], Monroy, Guillot et al. [0.10, 0.2]). Des études d'absorption linéaire, de spectroscopie pompe-sonde ont mis en évidence le rôle déterminant du champ électrique interne et d'estimer son intensité à  $\sim 10 \text{ MV/cm}$ , ainsi que la discontinuité de potentiel de conduction à  $\sim 1,75 \text{ eV}$  [0.8]. Ces études ont permis le développement de photodétecteurs [0.10, 0.11], de modulateurs électro-optiques [0.12]. Par ailleurs, les nitrures peuvent être utilisés comme des absorbants saturables, ce qui pourrait donner naissance à des modulateurs tout-optiques [0.13, 0.14, 0.15]. Des mesures d'intensité de saturation d'absorption par Hamazaki et al. [0.16], complétées par des mesures pompe-sonde dans le domaine temporel de Nevou et al. [0.17] ont montré le caractère ultrarapide des relaxations

de population dans des puits et des boîtes quantiques à base de nitrures, à l'image du temps de vie  $T_1 \sim 160$  fs pour la transition  $s - p_z$  dans les boîtes quantiques GaN/AlN, ce qui laisse envisager des dispositifs à très haute fréquence.

Ces travaux ont été réalisés sur des *ensembles* de boîtes, ce qui moyenne inévitablement les grandeurs physiques mesurées. En effet, pendant la croissance par épitaxie par jets moléculaires, les boîtes quantiques de semiconducteurs GaN/AlN se forment spontanément en îlots de dimensions différentes. Ainsi, le spectre d'absorption de ces boîtes quantiques est un spectre inhomogène d'ensemble. L'absence de signal de photoluminescence empêche par ailleurs toute mesure de microphotoluminescence à l'échelle de la boîte unique. Ceci constitue un inconvénient majeur pour l'étude des transitions intrabandes, dans la mesure où cette technique a permis des avancées importantes dans l'étude des transitions interbandes des boîtes quantiques de semiconducteurs.

Quant aux nanotubes de carbone, depuis leur découverte en 1991 par Iijima [0.3], ils suscitent un grand intérêt des chercheurs pour la vaste étendue de leurs propriétés physiques qui touchent les domaines de la mécanique, du transport électronique et de l'optique. De par leur rapport longueur-sur-diamètre qui est de l'ordre de  $10^2 - 10^3$ , les nanotubes constituent un excellent système quasi-unidimensionnel naturel.

Les nanotubes de carbone ont des propriétés de transport électronique remarquables, fortement influencées par leur caractère 1D. Concernant d'éventuelles applications, on peut citer par exemple des transistors et des microcircuits à base de nanotubes de carbone [0.18, 0.19] et plus récemment des piles aux nanotubes thermiquement activées [0.20]. Au stade industriel, les nanotubes sont utilisés comme renfort des matériaux pour leurs propriétés mécaniques, liées au module d'Young exceptionnellement élevé associé à une très faible masse volumique [0.21]. On a également proposé des prototypes d'écran plat à base de nanotubes [0.22], une radio fonctionnelle à base d'un nanotube unique [0.23, 0.24]. En biologie et en médecine, ils peuvent être utilisés comme agent de détection [0.25, 0.26]. Cependant les applications basées sur des propriétés opto-électroniques laissent encore à désirer. Ce manquement serait expliqué par la difficulté d'obtenir un signal de luminescence : il a fallu 10 ans depuis la découverte des nanotubes avant que la photoluminescence soit réalisée grâce à l'isolement des nanotubes agrégés en fagots [0.27]. Par ailleurs, l'intégration des nanotubes individuels dans des composants présente de considérables difficultés technologiques.

À cause du caractère unidimensionnel des nanotubes, le mouvement des porteurs est confiné suivant la circonférence, libre suivant la longueur. Les propriétés d'un nanotube de carbone, en l'occurrence son caractère métallique ou semiconducteur, sont déterminées par sa géométrie.

La croissance auto-organisée des boîtes quantiques et la synthèse des nanotubes de carbone ne permettent pas de contrôler ces nanostructures en dimension et en morphologie, paramètres qui déterminent l'énergie d'émission ou d'absorption. Les boîtes quantiques GaN/AlN dans un échantillon épitaxié sont de même forme (conique tronqué) mais d'une boîte à l'autre leurs dimensions varient d'environ 10% autour de la valeur moyenne. Ainsi, plusieurs classes de boîtes quantiques de tailles

différentes participent à l'absorption  $s - p_z$ . La même problématique se présente dans le cas des nanotubes de carbone : plusieurs classes de nanotubes de différents diamètres absorbent à la longueur d'onde d'excitation (1550 nm). C'est pour cette raison que le spectre d'absorption d'un échantillon est un spectre d'ensemble, spectre *inhomogène*, dans lequel la réponse de la nanostructure individuelle est masquée. Pourtant, la signature spectrale d'un objet individuel (spectre *homogène*) est essentielle à la compréhension des propriétés intrinsèques de ces systèmes.

La spectroscopie par saturation d'absorption, dite "spectral hole-burning" répond à cette problématique. Elle permet de s'affranchir de l'effet d'ensemble et accéder à la signature homogène de la structure individuelle. L'étude du profil spectral et de la largeur homogène nous renseigne sur les mécanismes de relaxation de population et de décohérence des excitations élémentaires que sont des électrons pour la transition intrabande dans des boîtes quantiques, et des excitons pour la transition interbande dans les nanotubes de carbone.

Dans cette perspective, ce travail de thèse présente une étude par spectroscopie de hole-burning spectral, à la longueur d'onde  $1,55\ \mu\text{m}$  (dite longueur d'onde des télécommunications), de ces matériaux originaux que sont les boîtes quantiques GaN/AlN et les nanotubes de carbone.

Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à la théorie et à la réalisation du montage expérimental de spectroscopie par saturation d'absorption. Le chapitre est divisé en deux parties. Dans la première, je détaillerai la problématique d'élargissement inhomogène d'un ensemble, et j'expliquerai comment la spectroscopie par saturation d'absorption nous permet de nous affranchir de cette inhomogénéité, puis les caractéristiques du spectre homogène obtenu par cette technique dans le cas d'école d'un système à deux niveaux. Dans la deuxième partie du chapitre je présenterai le montage expérimental. En particulier, le choix des optiques et des appareils opto-électroniques sera justifié et leurs caractéristiques étudiées. Ce travail minutieux a permis la mise en œuvre, à partir de zéro, du montage complet et d'en assurer son bon fonctionnement.

Dans le deuxième chapitre j'étudierai la relaxation de population et de cohérence de la transition électronique intrabande  $s - p_z$  dans les boîtes quantiques GaN/AlN. Je présenterai les propriétés générales des nitrures d'éléments III et leurs particularités que sont la grande discontinuité de potentiel de la bande de conduction et le champ électrique interne géant, responsables de la transition intrabande à des longueurs d'onde exceptionnellement courtes ( $1,55\ \mu\text{m}$ ). L'interprétation des résultats expérimentaux permet de révéler les mécanismes qui gouvernent la relaxation de population et de cohérence dans les boîtes quantiques, tels que l'interaction avec les phonons, l'interaction avec l'environnement électrostatique fluctuant et surtout l'interaction électron-électron de type Auger. Avec comme point de départ le système à deux niveaux, notre interprétation est basée sur un modèle de relaxation de population qui tient compte d'autres niveaux électroniques présents et des processus de type Auger.

Le troisième et dernier chapitre est dédié à l'étude des nanotubes de carbone, qui sont physiquement bien différents des boîtes quantiques, puisque les excitations élémentaires dans ces systèmes unidimensionnels sont de nature excitonique très



marquée. Une conséquence fondamentale est que la nonlinéarité dans les nanotubes de carbone provient, non pas de la réduction de la différence de population électronique comme dans le cas d'un système à deux niveaux, mais du remplissage de l'espace des phases et des interaction exciton–exciton puisque l'exciton est un boson composite, formé à partir d'une paire électron–trou. Le modèle théorique que nous proposons, basé sur le travail fondateur de Schmitt-Rink, Chemla et Miller [0.28] sur les nonlinéarités excitoniques dans les puits quantiques (2D), permet d'interpréter nos résultats de manière satisfaisante et de discuter le rôle que jouent les processus d'interaction exciton–exciton dans la relaxation de cohérence. Plus généralement, nos résultats mettent en évidence les effets spécifiques au caractère unidimensionnel des excitations des nanotubes de carbone.

## Bibliographie

- [0.1] F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, Y. Samson, J. Rouviere, and N. Pelekanos, “Growth kinetics and optical properties of self-organized GaN quantum dots,” *Journal of Applied Physics*, vol. 83, p. 7618, 1998. [9](#), [63](#)
- [0.2] F. Guillot, E. Bellet-Amalric, E. Monroy, M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, L. S. Dang, T. Remmele, M. Albrecht, T. Shibata, and M. Tanaka, “Si-doped GaN/AlN quantum dot superlattices for optoelectronics at telecommunication wavelengths,” *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 4, p. 044326, 2006. [9](#), [65](#)
- [0.3] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991. [9](#), [10](#), [97](#), [99](#)
- [0.4] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, “P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEPI),” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 28, pp. 2112–2114, 1989. [9](#), [58](#)
- [0.5] I. Akasaki, H. Amano, M. Kito, and K. Hiramatsu, “Photoluminescence of Mg-doped p-type GaN and electroluminescence of GaN pn junction LED,” *Journal of luminescence*, vol. 48, pp. 666–670, 1991. [9](#), [58](#), [60](#)
- [0.6] N. Nakayama, S. Itoh, H. Okuyama, M. Ozawa, T. Ohata, K. Nakano, M. Ikeda, A. Ishibashi, and Y. Mori, “Continuous-wave operation of 489.9 nm blue laser diode at room temperature,” *Electronics Letters*, vol. 29, no. 25, pp. 2194–2195, 1993. [9](#)
- [0.7] A. Yasan, R. McClintock, K. Mayes, S. Darvish, P. Kung, and M. Razeghi, “Top-emission ultraviolet light-emitting diodes with peak emission at 280 nm,” *Applied physics letters*, vol. 81, p. 801, 2002. [9](#)
- [0.8] M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. Julien, E. Warde, F. Guillot, E. Monroy, E. Bellet-Amalric, T. Remmele, and M. Albrecht, “Systematic experimental and theoretical investigation of intersubband absorption in GaN/AlN quantum wells,” *Physical Review B*, vol. 73, p. 125347, 2006. [9](#)
- [0.9] K. Kishino, A. Kikuchi, H. Kanazawa, and T. Tachibana, “Intersubband transition in (GaN)<sub>m</sub>/(AlN)<sub>n</sub> superlattices in the wavelength range

- from 1.08 to 1.61  $\mu\text{m}$ ,” *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 7, p. 1234, 2002. 9
- [0.10] E. Monroy, F. Guillot, S. Leconte, E. Bellet-Amalric, E. Baumann, F. Giorgetta, D. Hofstetter, L. Nevou, M. Tchernycheva, L. Doyennette, F. Julien, T. Remmele, and M. Albrecht, “MBE growth of nitride-based photovoltaic intersubband detectors,” *Superlattices and Microstructures*, vol. 40, no. 4-6, pp. 418–425, 2006. 9
- [0.11] L. Doyennette, A. Vardi, F. Guillot, L. Nevou, M. Tchernycheva, A. Lupu, R. Colombelli, G. Bahir, E. Monroy, and F. Julien, “GaN/AlN quantum dot photodetectors at 1.3-1.5  $\mu\text{m}$ ,” *Superlattices and Microstructures*, vol. 40, pp. 262–267, Oct. 9
- [0.12] E. Baumann, F. R. Giorgetta, D. Hofstetter, F. Guillot, S. Leconte, E. Bellet-Amalric, and E. Monroy, “GaN/AlN electro-optical modulator prototype at telecommunication wavelengths,” *physica status solidi (c)*, vol. 4, no. 5, pp. 1621–1624, 2007. 9
- [0.13] N. Iizuka, K. Kaneko, and N. Suzuki, “All-optical switch utilizing intersubband transition in GaN quantum wells,” *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 42, no. 8, pp. 765–771, 2006. 9
- [0.14] Y. Li, A. Bhattacharyya, C. Thomidis, T. D. Moustakas, and R. Paiella, “Ultrafast all-optical switching with low saturation energy via intersubband transitions in GaN/AlN quantum-well waveguides,” *Optics Express*, vol. 15, pp. 17922–17927, Dec. 2007. 9
- [0.15] S. Valdueza-Felip, F. Naranjo, M. Gonzalez-Herraez, H. Fernandez, J. Solis, F. Guillot, E. Monroy, L. Nevou, M. Tchernycheva, and F. Julien, “Characterization of the Resonant Third-Order Nonlinear Susceptibility of Si-Doped GaN–AlN Quantum Wells and Quantum Dots at 1.5  $\mu\text{m}$ ,” *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol. 20, no. 16, pp. 1366–1368, 2008. 9
- [0.16] J. Hamazaki, S. Matsui, H. Kunugita, K. Ema, H. Kanazawa, T. Tachibana, A. Kikuchi, and K. Kishino, “Ultrafast intersubband relaxation and nonlinear susceptibility at 1.55  $\mu\text{m}$  in GaN/AlN multiple-quantum wells,” *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 7, p. 1102, 2004. 9
- [0.17] L. Nevou, J. Mangeney, M. Tchernycheva, F. Julien, F. Guillot, and E. Monroy, “Ultrafast relaxation and optical saturation of intraband absorption of GaN/AlN quantum dots,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, p. 132104, 2009. 9, 28, 29, 71, 85
- [0.18] S. Tans, A. Verschueren, and C. Dekker, “Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube,” *Nature*, vol. 393, pp. 49–52, 1998. 10
- [0.19] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, and C. Dekker, “Logic circuits with carbon nanotube transistors,” *Science*, vol. 294, p. 1317, 2001. 10
- [0.20] W. Choi, J. Abrahamson, J. Strano, and M. Strano, “Carbon nanotube-guided thermopower waves,” *Materials Today*, vol. 13, pp. 22–33, 2010. 10

- [0.21] B. Vigolo, A. Penicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, and P. Poulin, “Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes,” *Science*, vol. 290, p. 1331, 2000. [10](#)
- [0.22] W. Choi, D. Chung, J. Kang, H. Kim, Y. Jin, I. Han, Y. Lee, J. Jung, N. Lee, G. Park, *et al.*, “Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display,” *Applied Physics Letters*, vol. 75, p. 3129, 1999. [10](#)
- [0.23] K. Jensen, J. Weldon, H. Garcia, and A. Zettl, “Nanotube radio,” *Nano Letters*, vol. 7, no. 11, pp. 3508–3511, 2007. [10](#)
- [0.24] C. Rutherglen and P. Burke, “Carbon nanotube radio,” *Nano letters*, vol. 7, no. 11, pp. 3296–3299, 2007. [10](#)
- [0.25] T. K. Leeuw, R. M. Reith, R. A. Simonette, M. E. Harden, P. Cherukuri, D. A. Tsybouski, K. M. Beckingham, and R. B. Weisman, “Single-Walled carbon nanotubes in the intact organism : Near-IR imaging and biocompatibility studies in drosophila,” *Nano Letters*, vol. 7, no. 9, pp. 2650–2654, 2007. [10](#)
- [0.26] Z. Liu, S. Tabakman, K. Welsher, and H. Dai, “Carbon nanotubes in biology and medicine : in vitro and in vivo detection, imaging and drug delivery,” *Nano research*, vol. 2, no. 2, pp. 85–120, 2009. [10](#)
- [0.27] M. J. O’Connell, “Band gap fluorescence from individual Single-Walled carbon nanotubes,” *Science*, vol. 297, pp. 593–596, July 2002. [10](#)
- [0.28] S. Schmitt-Rink, D. Chemla, and D. Miller, “Theory of transient excitonic optical nonlinearities in semiconductor quantum-well structures,” *Physical Review B*, vol. 32, pp. 6601–6609, 1985. [12](#), [27](#), [127](#), [128](#)

# Chapitre 1

## Spectroscopie de saturation

### 1.1 Principe de la spectroscopie par saturation d'absorption

#### 1.1.1 Problématique

Ma thèse a pour objectif d'étudier les propriétés électroniques et optiques de nanostructures semiconductrices dont l'originalité est de présenter une absorption aux longueurs d'onde des télécommunications par fibre optique à  $1,55\ \mu\text{m}$ . À cet effet, j'ai développé un montage expérimental, entièrement nouveau au Laboratoire Pierre Aigrain. Ce montage de spectroscopie optique nonlinéaire par creusement de trou spectral ("spectral hole-burning") a été mis en œuvre afin d'étudier plus particulièrement les mécanismes responsables de la relaxation de population et de cohérence dans des boîtes quantiques GaN/AlN et des nanotubes de carbone. Cette technique repose sur des expériences de type pompe-sonde résolues spectralement, réalisées sur des ensembles de nanostructures, et qui permettent de s'affranchir de l'élargissement inhomogène dû aux fluctuations de taille des boîtes quantiques ou des nanotubes de carbone. De cette façon, il est possible de caractériser l'élargissement homogène associé à une nanostructure individuelle. Dans le cas des boîtes quantiques GaN/AlN qui font l'objet du chapitre 2, j'ai ainsi pu réaliser les premières mesures directes de la *largeur homogène* et identifier les principaux mécanismes mis en jeu. Quant aux nanotubes de carbone pour lesquels la littérature sur les propriétés optiques est beaucoup plus abondante [1.1–1.5], j'ai pu analyser finement les processus de collision exciton-exciton dans le cas d'un système uni-dimensionnel et je décrirai ces études dans le chapitre 3.

En physique de la matière condensée, l'élargissement inhomogène de l'absorption d'un ensemble de nanostructures est un problème récurrent et l'étude des mécanismes d'élargissement homogène peut être abordée expérimentalement de différentes manières. Dans les années 1970 - 1980, la fabrication des lasers ultrarapides à blocage de modes a permis le développement de techniques de spectroscopie résolue dans le temps, telles que le mélange à quatre ondes [1.6]. Cette technique dite d'écho de photons est l'analogue optique des expériences de résonance magnétique nucléaire [1.7]. Elle repose sur une séquence d'impulsions qui va

permettre de s’affranchir de l’élargissement inhomogène et d’étudier le déclin de la polarisation, caractérisé par le temps de relaxation transverse  $T_2$  [1.8, 1.9]. La première impulsion excite l’ensemble et aligne les pseudo-dipôles des systèmes individuels, et crée ainsi une polarisation macroscopique. À cause de l’inhomogénéité, les pseudo-dipôles précessent individuellement à des fréquences différentes; ainsi l’alignement des pseudo-dipôles se perd en un temps très court qui est l’inverse de la largeur inhomogène. La deuxième impulsion remet les dipôles en phase, induisant la réapparition d’une polarisation macroscopique. Le signal correspondant à cette polarisation décroît exponentiellement en fonction du retard entre la première et la deuxième impulsion, et le temps caractéristique de cette décroissance est  $T_2/4$ . Cette technique a été appliquée à des matériaux massifs [1.10, 1.11], des puits quantiques [1.12–1.16], des microcavités en couplage fort [1.17, 1.18], des boîtes quantiques [1.19–1.24], des nanotubes de carbone [1.25, 1.26] ou encore à des molécules dans une solution [1.27].

Les années 1990 ont été marquées par l’émergence de mesures optiques à l’échelle d’une nanostructure individuelle grâce au développement de détecteurs bas-bruit. Dans ce cas, le diagnostic est basé sur l’enregistrement du spectre d’émission d’une nanostructure unique, isolée spatialement par des mesures en champ proche [1.28] ou en champ lointain sur des échantillons de densité surfacique adaptée [1.29, 1.30], structurés en surface par des ouvertures sub-microniques [1.31] ou des mésas [1.32]. Cette technique dite de micro-photoluminescence a été appliquée à des molécules [1.33], aux centres colorés du diamant [1.34], aux boîtes quantiques de semiconducteurs [1.35], et aux nanotubes de carbone [1.1, 1.36]. Elle fournit des informations qui s’avèrent complémentaires de celles obtenues par mélange à quatre ondes, par exemple. En effet, il est possible d’étudier statistiquement les variations des propriétés optiques d’une nanostructure à une autre, et ainsi de mettre en évidence une classe importante de phénomènes associés aux effets de l’environnement, tels le couplage aux phonons acoustiques [1.37, 1.38] et la diffusion spectrale induite par la fluctuation de l’environnement électrostatique [1.39, 1.40] dans les boîtes quantiques de semiconducteurs. Les conditions nécessaires à la mise en place de ces études sont d’avoir d’une part des photo-détecteurs bas-bruit dans la gamme spectrale correspondante, et d’autre part un rendement quantique suffisamment élevé pour détecter le signal de luminescence provenant d’un nano-objet unique.

Ces conditions sont difficilement remplies à  $1,55\ \mu\text{m}$  pour les nanotubes de carbone et pas du tout pour les transitions intrabandes des boîtes quantiques GaN/AlN dont le rendement quantique est trop faible. Les techniques optiques sur objet unique étant inadéquates, nous avons mis en œuvre des mesures d’ensemble, qui ne sont pas réalisées dans le domaine temporel comme le mélange à quatre ondes, mais dans le domaine spectral : c’est la spectroscopie dite de creusement de trou spectral, relativement peu courante en spectroscopie optique de systèmes de matière condensée. En revanche, cette technique est extrêmement répandue en physique atomique, où elle a été développée pour s’affranchir de l’élargissement inhomogène dû à l’effet Doppler. Dans ce dernier cas les atomes sont en mouvement thermique, et leurs longueurs d’onde d’absorption sont redistribuées suivant

## 1.1. Principe de la spectroscopie par saturation d'absorption

---

la distribution de leurs vitesses. Le spectre d'absorption est donc une superposition inhomogène de spectres individuels. La largeur du spectre inhomogène est typiquement 2 ordres de grandeur supérieure à celle du spectre homogène et n'est pas caractéristique des transitions électroniques.

L'extraction de la largeur homogène se fait par spectroscopie de saturation. Un premier laser, appelé laser de pompe, excite de façon quasi-résonnante un sous-ensemble très réduit de systèmes individuels dans l'ensemble élargi de façon inhomogène. Cette excitation sélective réduit la différence de population entre deux niveaux électroniques de ces systèmes et diminue ainsi l'absorption du sous-ensemble. Cette modification d'absorption est détectée par un deuxième laser, appelé laser de sonde, qui balaie le spectre d'absorption de l'ensemble. Ainsi on observe sur le spectre d'absorption de la sonde, un trou d'absorption à l'énergie de la pompe (d'où le nom "spectral hole-burning") dont la largeur révèle la largeur homogène de la transition électronique. Ainsi, avec l'invention du laser en 1960, les limites de résolution spectrale imposées par l'effet Doppler ont été dépassées. Grâce à la largeur spectrale étroite et à la puissance élevée des lasers, les structures fines et hyperfines des transitions atomiques, ioniques et moléculaires, jusque-là masquées par l'élargissement inhomogène, ont pu être étudiées par spectroscopie de saturation [1.41–1.45].

Cette technique a ensuite été appliquée aux ensembles de nanostructures, par exemple des nanocristaux  $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$  [1.46], des nanocristaux  $\text{CdSe/ZnS}$  [1.47, 1.48] des puits quantiques  $\text{GaN/AlN}$  [1.49] et des boîtes quantiques  $\text{InAs/GaAs}$  dans un guide d'onde [1.50]. Ces études ont mis en évidence les rôles importants des phonons LO [1.46, 1.47] et de la diffusion spectrale [1.48] dans l'élargissement homogène.

La saturation d'absorption nous fournit un outil spectroscopique adapté à l'étude de nanostructures très différentes telles que les boîtes quantiques  $\text{GaN/AlN}$  et les nanotubes de carbone, et je vais consacrer cette première partie du chapitre à en expliquer le principe. Je commencerai (section 1.1.2) par le cas de référence de la saturation d'absorption d'un système à deux niveaux, puis la saturation d'un ensemble, tel que décrit en physique atomique. Ensuite, le principe de la spectroscopie de saturation sera expliqué dans la section 1.1.3. À la fin de cette première partie (section 1.1.4), je ferai le lien avec la physique des transitions intrabandes dans des boîtes quantiques  $\text{GaN/AlN}$  et les transitions interbandes dans les nanotubes de carbone où les propriétés électroniques ne peuvent plus être assimilées à celles de systèmes à deux niveaux puisqu'elles sont de nature excitonique, l'exciton étant, en première approximation, un état de paire électron-trou en interaction coulombienne.

### 1.1.2 Saturation d'absorption

Le spectre d'absorption homogène est celui d'une structure élémentaire unique : un atome, une molécule et dans notre cas, une boîte quantique ou un nanotube de carbone. Lorsque l'échantillon contient un grand nombre de systèmes de même nature mais qui absorbent à des énergies différentes, le spectre d'absorption est la

somme de tous les spectres homogènes de chaque particule, on parle alors de spectre d'absorption inhomogène. Nous allons étudier dans cette section l'absorption de systèmes à deux niveaux, qui constituent notre système de référence.

### Saturation de l'absorption pour un système à deux niveaux

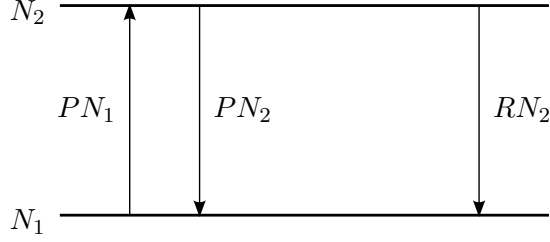


FIGURE 1.1 – Évolution des populations d'un système à deux niveaux fermé.  $N_1$  et  $N_2$  sont les populations des niveaux,  $P$  le taux de pompage et  $R$  le taux de relaxation du niveau 2.

La figure 1.1 représente un système à deux niveaux, notés par 1 (fondamental) et 2 (excité). Les populations respectives de ces niveaux sont notées  $N_1$  et  $N_2$ . Le système est supposé fermé, la population totale est constante ( $N = N_1 + N_2 = 1$ ) et le seul canal de relaxation possible est celui de 2 vers 1, avec un taux  $R$ . Le taux de transition induite par l'onde électromagnétique est noté  $P$ .

La saturation d'absorption de ce système par une onde électromagnétique peut être présentée en termes simples par les équations d'évolution suivantes :

$$\frac{dN_1}{dt} = -P(N_1 - N_2) + RN_2 \quad (1.1a)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = P(N_1 - N_2) - RN_2 \quad (1.1b)$$

Les termes  $-PN_1$  et  $PN_2$  correspondent respectivement à l'absorption et à l'émission stimulée,  $RN_2$  représente la relaxation linéaire de population du niveau excité. En régime stationnaire,  $dN_1/dt = dN_2/dt = 0$  et nous trouvons :

$$N_1 = \frac{P + R}{2P + R} \quad (1.2a)$$

$$N_2 = \frac{P}{2P + R} \quad (1.2b)$$

En absence d'excitation, le système se trouve au niveau 1 :  $N_1^{(0)} = 1$  et  $N_2^{(0)} = 0$ . La différence de population  $\Delta N = N_1 - N_2$  vaut  $\Delta N^{(0)} = 1$ . En présence de l'excitation, la différence de population est diminuée :

$$\Delta N = \frac{1}{1 + S} = \frac{\Delta N^{(0)}}{1 + S} \quad (1.3)$$

## 1.1. Principe de la spectroscopie par saturation d'absorption

où le *paramètre de saturation* est défini par :

$$S = 2P/R \quad (1.4)$$

Ainsi nous obtenons pour le coefficient d'absorption  $\alpha = \sigma \Delta N$  :

$$\alpha = \frac{\alpha^{(0)}}{1 + S} \quad (1.5)$$

où  $\alpha^{(0)}$  est l'absorption non-saturée et  $\sigma$  la section efficace d'absorption [1.51].

Cette expression simple illustre la saturation d'un système à deux niveaux. À faible saturation  $S = 2P/R \ll 1$ , la dynamique est dominée par la relaxation de population du niveau excité. En revanche, pour de fortes intensités d'excitation,  $2P \gg R$ , ce sont l'absorption et l'émission stimulée qui déterminent les populations électroniques. À mesure que l'intensité d'excitation augmente,  $\alpha$  diminue – l'excitation par une onde électromagnétique rend donc le système plus transparent. Ce phénomène, appelé photo-blanchiment, est à la base de notre expérience. Le paramètre de saturation  $S$  représente le degré de saturation du système : quand  $S = 1$ , l'absorption est réduite de moitié. À très haute intensité ( $S \rightarrow \infty$ ), l'absorption tend vers 0. Ce modèle simple permet d'introduire la notion de saturation d'absorption, cependant un traitement plus rigoureux nécessite l'utilisation de la matrice densité.

Considérons un système à deux niveaux. Les niveaux fondamental  $|1\rangle$  et excité  $|2\rangle$  sont d'énergie  $E_1$  et  $E_2$  respectivement. L'énergie de transition sera donc  $\hbar\omega_0 = E_2 - E_1$ . Introduisons l'opérateur densité :

$$\hat{\rho} = \sum_k p_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k| = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

La somme porte sur les états purs donnés par  $|\psi_k\rangle = c_k^1|1\rangle + c_k^2|2\rangle$ . Cet opérateur possède les propriétés suivantes :

- $\rho_{ii} = \langle i|\hat{\rho}|i\rangle$  ( $i=1$  ou  $2$ , à ne pas confondre avec l'indice  $k$  des états purs  $|\psi_k\rangle$ ), appelée *population*, est la probabilité de trouver le système dans l'état propre  $|i\rangle$ .  $\rho_{ii}$  correspond à la population  $N_i$  de la section précédente.
- $\rho_{12} = \langle 1|\hat{\rho}|2\rangle$ , ( $\rho_{21} = \rho_{12}^*$ ) représente la *cohérence* du système car il contient la phase relative de  $c_1^k$  et  $c_2^k$ .
- La valeur moyenne d'une grandeur physique qui correspond à un opérateur  $\hat{A}$  est déterminée par  $\langle A \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{A})$ .

À partir de l'équation de Schrödinger, il est possible de déduire l'équation maîtresse, l'équation de Liouville, pour l'évolution temporelle de l'opérateur densité :

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] + \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} \quad (1.7)$$

où  $\hat{H}$  est l'hamiltonien du système. Le dernier terme est introduit de manière phénoménologique afin de tenir compte de la relaxation de population et de cohérence



## Chapitre 1. Spectroscopie de saturation

du système en interaction avec l'environnement. En présence d'une onde électromagnétique monochromatique plane  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t$  et en utilisant l'hamiltonien dipolaire électrique, on obtient :

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{H}_I = \hbar\omega_0|2\rangle\langle 2| - \hat{\vec{D}} \cdot \vec{E}_0 \cos \omega t \\ &= \hbar\omega_0|2\rangle\langle 2| - \hat{\vec{D}} \cdot \vec{E}_0 \cos \omega t\end{aligned}\quad (1.8)$$

où le niveau 1 est pris comme origine des énergies.

À partir de l'équation maîtresse nous obtenons les équations de Bloch optiques, en posant  $\hbar\Omega_1 = -\langle 1|\hat{\vec{D}} \cdot \vec{E}_0|2\rangle$  :

$$\frac{d\rho_{11}}{dt} = -i\Omega_1(\rho_{21} - \rho_{12}) \cos \omega t + \gamma_a \rho_{22} \quad (1.9a)$$

$$\frac{d\rho_{22}}{dt} = -\frac{d\rho_{11}}{dt} \quad (1.9b)$$

$$\frac{d\rho_{12}}{dt} = i\omega_0\rho_{12} - i\Omega_1(\rho_{22} - \rho_{11}) \cos \omega t - \gamma_b \rho_{12} \quad (1.9c)$$

$$\frac{d\rho_{12}}{dt} = \left(\frac{d\rho_{21}}{dt}\right)^* \quad (1.9d)$$

Les taux de relaxation caractéristiques  $\gamma_a = 1/T_1$  et  $\gamma_b = 1/T_2$  sont introduits pour tenir compte des relaxations longitudinale (relaxation de population) et transverse (relaxation de cohérence), respectivement.

Dans un cas purement radiatif où l'émission spontanée est la seule cause de relaxation, on montre [1.52] que  $\gamma_b = \gamma_a/2$ , et donc que  $T_2 = 2T_1$ . Si on tient compte des interactions avec le milieu, d'autres processus de déphasage entrent en jeu, par exemple des collisions entre des particules ou des interactions avec l'environnement (phonons du réseau cristallin). Ces processus n'interviennent pas sur les populations des états mais "brouillent" la phase des fonctions d'onde des états et font perdre la cohérence. Nous pouvons en tenir compte en écrivant :

$$\gamma_b = \frac{\gamma_a}{2} + \tilde{\gamma}_b \quad (1.10)$$

Ainsi :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{\tau_2} \quad (1.11)$$

où  $\tilde{\gamma}_b = 1/\tau_2$  est le taux de déphasage pur.

La résolution des équations de Bloch optiques dans l'approximation quasi-résonnante et dans un régime stationnaire (voir par exemple les références [1.53, 1.54]) donne pour les éléments de la matrice densité :

$$\Delta\rho = \rho_{11} - \rho_{22} = \frac{\gamma_b^2 + (\omega - \omega_0)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma_b^2 \left(1 + \frac{\Omega_1^2}{\gamma_a \gamma_b}\right)} \quad (1.12)$$

$$\rho_{21} = -i\frac{\Omega_1}{2} \frac{\gamma_b + i(\omega - \omega_0)}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma_b^2 \left(1 + \frac{\Omega_1^2}{\gamma_a \gamma_b}\right)} e^{-i\omega t} \quad (1.13)$$

### 1.1. Principe de la spectroscopie par saturation d'absorption

En absence de l'onde excitatrice, le système se trouve dans l'état fondamental et  $\Delta\rho^{(0)} = 1$ .

Nous obtenons alors pour la valeur moyenne du dipôle :

$$\langle \vec{D} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \vec{D}) = i \frac{d^2}{2\hbar} \frac{\gamma_b + i(\omega - \omega_0)}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma_b^2 \left(1 + \frac{\Omega_1^2}{\gamma_a \gamma_b}\right)} \vec{E}_0 e^{-i\omega t} + \text{c.c} \quad (1.14)$$

La susceptibilité linéaire complexe  $\chi = \chi' + i\chi''$  est définie par l'intermédiaire du vecteur polarisation  $\vec{P}$ , le dipôle macroscopique par unité de volume ( $\vec{P} = \vec{D}N/V$ ) :

$$\vec{P} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi \vec{E}_0 e^{-i\omega t} + \text{c.c}$$

Le coefficient d'absorption,  $\alpha$ , est donné par  $\alpha = (\omega/c)\text{Im}\chi$ . On s'intéresse donc à la partie imaginaire de la susceptibilité linéaire :

$$\chi'' = \frac{N}{V} \frac{d^2}{\varepsilon_0 \hbar} \frac{\gamma_b}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma_b^2 \left(1 + \frac{\Omega_1^2}{\gamma_a \gamma_b}\right)} \quad (1.15)$$

où  $\vec{d} = \vec{D}_{12} = \langle 1 | \vec{D} | 2 \rangle$ . Ainsi sur une plage spectrale réduite,  $\alpha$  est une lorentzienne centrée en  $\omega_0$  :

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \frac{\gamma_b^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma_b^2 \left(1 + \frac{\Omega_1^2}{\gamma_a \gamma_b}\right)} \quad (1.16)$$

avec  $\alpha_0$  une constante. La largeur spectrale à mi-hauteur est donnée par :

$$\gamma_s = 2\gamma_b \sqrt{1 + \frac{\Omega_1^2}{\gamma_a \gamma_b}} \quad (1.17)$$

Pour de faibles excitations ( $\Omega_1 \ll \gamma_a \gamma_b$ ), le spectre d'absorption homogène est une lorentzienne de largeur à mi-hauteur  $\Delta\omega \sim 2\gamma_b$ . Ainsi le temps de décohérence proportionnel à la largeur à mi-hauteur du spectre d'absorption homogène :

$$T_2 = \gamma_b^{-1} = \frac{2}{\Delta\omega} = \frac{2\hbar}{\Delta E} \quad (1.18)$$

Le coefficient d'absorption du système, que nous appellerons désormais coefficient d'absorption homogène  $\alpha(\omega)$ , étant donné par l'équation 1.16, nous allons en déduire les effets de saturation et d'élargissement par la puissance. Ce coefficient peut être réécrit sous la forme suivante :

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \frac{\gamma_b^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma_b^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\Omega_1^2}{\gamma_a \gamma_b} \cdot \frac{\gamma_b^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma_b^2}} \quad (1.19)$$

ce qui est équivalent à :

$$\alpha(\omega) = \alpha^{(0)}(\omega) \cdot \frac{1}{1 + S(\omega)} \quad (1.20)$$

où on a posé :

$$\alpha^{(0)} = \alpha_0 \frac{\gamma_b^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma_b^2} \quad (1.21)$$

$$S(\omega) = S \frac{\gamma_b^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma_b^2} \quad (1.22)$$

$$\text{avec } S = \frac{\Omega_1^2}{\gamma_a \gamma_b} \quad (1.23)$$

En rappelant que  $S = 2P/R$  (Éq. 1.4), où  $R = \gamma_a$ , nous trouvons en prenant  $\omega = \omega_0$  dans l'équation 1.20 pour le taux de pompage :

$$P = \frac{\Omega_1^2}{2\gamma_b} \quad (1.24)$$

Il est pratique de définir *l'intensité de saturation*  $I_s$  qui correspond à une intensité d'excitation telle que le paramètre  $S$  vaille 1 :

$$S = \frac{I}{I_s} \quad (1.25)$$

où  $I = \frac{1}{2}nc\varepsilon_0 E_0^2$  est l'intensité d'excitation. En rappelant que  $\Omega_1 = dE_0/\hbar$ , nous en déduisons :

$$I_s = \frac{nc\varepsilon_0 \hbar^2 \gamma_a \gamma_b}{2d^2} \quad (1.26a)$$

$$= \frac{nc\varepsilon_0 \hbar^2}{2d^2 T_1 T_2} \quad (1.26b)$$

où  $n$  est l'indice de réfraction,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide, et  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide. On remarque aussi que le terme de saturation dans l'équation 1.20 n'est autre que la différence de population, résultat similaire à celui déjà obtenu (Éq. 1.3) avec notre modèle simple :

$$\frac{1}{1 + S(\omega)} = \Delta\rho \quad (1.27)$$

À faible intensité d'excitation, l'absorption est dite non-saturée et son spectre  $\alpha^{(0)}(\omega)$  est une lorentzienne de largeur  $\gamma = 2\gamma_b$ . À plus haute intensité, l'absorption sature avec une diminution d'intensité et un élargissement spectral tel qu'il est illustré sur la figure 1.2.

L'absorption est tout d'abord réduite d'un facteur  $1 + S(\omega)$ . La fonction spectrale de saturation  $S(\omega)$  est une lorentzienne de valeur maximum  $S$ . La saturation est d'autant plus efficace que l'onde saturatrice est résonnante ( $\omega = \omega_0$ ). La largeur du spectre d'absorption saturée est par ailleurs augmentée selon l'équation :

$$\gamma_s = \gamma\sqrt{1 + S} \quad (1.28)$$

L'effet de saturation est le plus fort au centre du spectre d'absorption et par conséquent, quand le centre est déjà "très saturé", les ailes ont encore de la marge, d'où l'élargissement.

### 1.1. Principe de la spectroscopie par saturation d'absorption

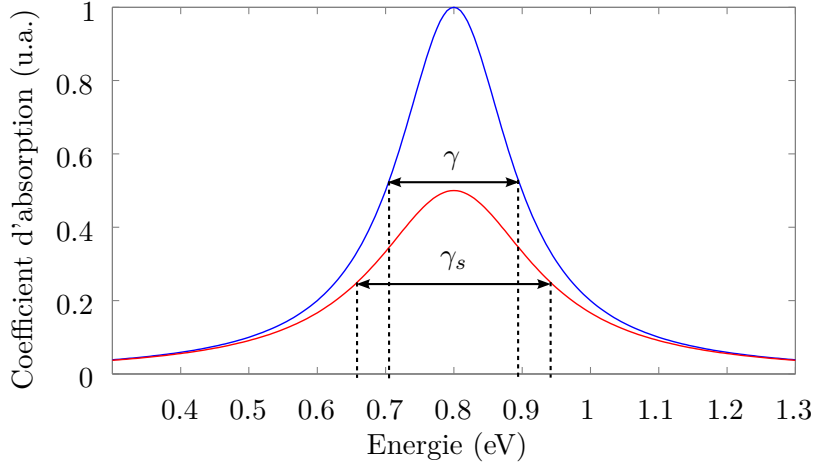


FIGURE 1.2 – Sous l’effet de saturation, l’absorption homogène est réduite d’un facteur  $1 + S(\omega)$  et son spectre est élargi d’un facteur  $\gamma_s/\gamma = \sqrt{1 + S}$ . La courbe du haut en bleu : l’absorption non-saturée  $\alpha^{(0)}(\omega)$ . La courbe du bas en rouge : l’absorption saturée  $\alpha(\omega)$ . Paramètre de saturation :  $S = 1$ .

#### Saturation d’absorption d’un ensemble inhomogène composé de systèmes à deux niveaux

Considérons maintenant un ensemble inhomogène de systèmes à deux niveaux qui ont un même profil spectral d’absorption homogène. Leur seule différence est leur énergie de transition. Le spectre d’absorption de cet ensemble, spectre d’absorption inhomogène, est le produit de convolution du spectre d’absorption homogène  $\alpha(\omega)$  et de la distribution  $n(\omega_0)$  du nombre de systèmes en fonction de l’énergie de transition  $\hbar\omega_0$ . L’expression de  $\alpha(\omega)$  est donnée par l’équation 1.16. Si on suppose une distribution gaussienne, centrée en  $\omega_g$  et d’écart-type  $\delta$ , on aura :

$$n(\omega_0) = n_0 e^{-\frac{(\omega_0 - \omega_g)^2}{2\delta^2}} \quad (1.29)$$

où  $n_0$  est une constante de normalisation. Nous obtenons finalement pour le coefficient d’absorption :

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha_0 \frac{\gamma_b^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma_b^2 \left(1 + \frac{\Omega_1^2}{\gamma_a \gamma_b}\right)} n_0 e^{-\frac{(\omega_0 - \omega_g)^2}{2\delta^2}} d\omega_0 \quad (1.30)$$

Le profil de ce spectre est appelé “profil de Voigt”. Dans le cas où la largeur homogène est petite devant la largeur inhomogène, la largeur de  $\tilde{\alpha}(\omega)$  est à peu près celle de la distribution inhomogène  $n(\omega_0)$ .

La figure 1.3 présente un exemple de spectres d’absorption inhomogène avec  $\gamma = 10$  meV et  $\delta = 200$  meV, calculés pour différents paramètres de saturation  $S$ . Entre  $S = 0$  (absorption non-saturée) et  $S = 2,5$  (absorption très fortement saturée) l’absorption de l’ensemble diminue visiblement, mais la largeur inhomogène est

toujours à peu près égale à celle de la distribution  $\delta$ . La largeur homogène est donc *inaccessible par des mesures d'absorption linéaire d'ensemble*.

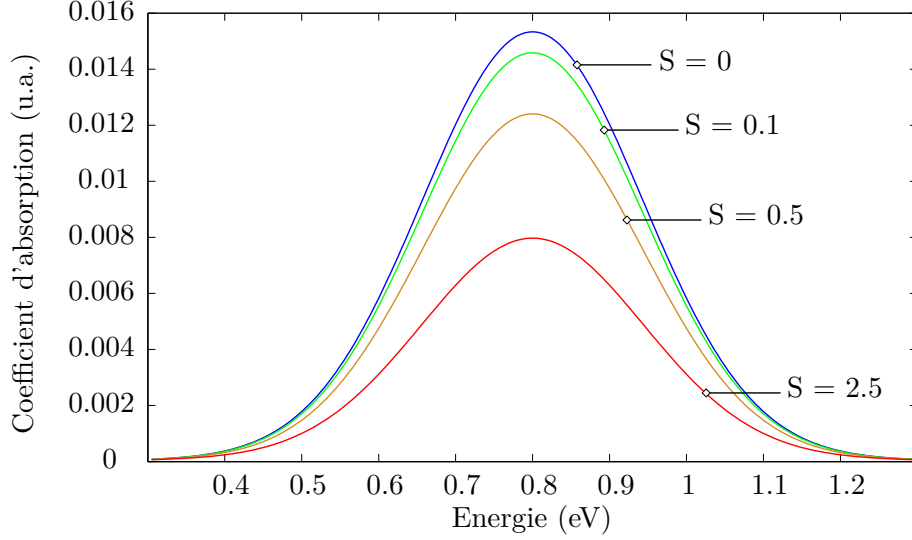


FIGURE 1.3 – Spectres d'absorption inhomogène d'ensemble calculés pour différents paramètres de saturation  $S$ . Dans cette simulation, la largeur homogène est  $\gamma = 10$  meV, la distribution inhomogène est une gaussienne de largeur  $\delta = 200$  meV.

### 1.1.3 Spectroscopie de saturation

La largeur homogène peut être révélée en utilisant deux lasers : le premier laser (laser de pompe), de longueur d'onde *fixe* et de forte intensité sature l'absorption des systèmes individuels dont l'énergie de transition est voisine de l'énergie de pompe, ainsi creuse un trou sur le spectre d'absorption de l'ensemble. Ce trou est détecté par le deuxième laser (laser de sonde), accordable en longueur d'onde et de faible intensité qui balaie le spectre d'absorption de l'ensemble.

Puisque l'intensité de la sonde est faible devant celle de la pompe, la saturation est induite uniquement par la pompe. Ainsi d'après l'équation 1.22 la fonction spectrale de saturation est une lorentzienne centrée en  $\omega_p$  la pulsation de la pompe :

$$S(\omega_p) = S \frac{\gamma_b^2}{(\omega_p - \omega_0)^2 + \gamma_b^2} \quad (1.31)$$

L'absorption homogène saturée par une pompe de pulsation  $\omega_p$  est alors :

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) &\sim \alpha^{(0)}(\omega) \frac{1}{1 + S(\omega_p)} \\ &\sim \alpha_0 \frac{\gamma_b^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma_b^2} \cdot \frac{1}{1 + S \frac{\gamma_b^2}{(\omega_p - \omega_0)^2 + \gamma_b^2}} \end{aligned} \quad (1.32)$$

### 1.1. Principe de la spectroscopie par saturation d'absorption

où  $\omega$  est la pulsation de la sonde. Par conséquent, d'après l'équation 1.30, nous trouvons pour l'absorption inhomogène saturée :

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha_0 \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \cdot \frac{1}{1 + S \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega_p - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2}} \cdot n_0 e^{-\left(\frac{\omega_0 - \omega_g}{\delta}\right)^2} d\omega_0$$

qui peut se réécrire

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha_0 \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \cdot \left[ 1 - S \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega_p - \omega_0)^2 + (\gamma_s/2)^2} \right] n_0 e^{-\left(\frac{\omega_0 - \omega_g}{\delta}\right)^2} d\omega_0 \quad (1.33)$$

La sommation s'effectue sur le produit de trois fonctions (de variable  $\omega_0$ ). La première est une lorentzienne centrée en  $\omega_0$ , qui correspond à l'absorption homogène non-saturée. La deuxième est le terme de saturation qui est proche de 1 presque partout sauf autour de  $\omega_p \pm \gamma_s/2$ . La troisième est la distribution inhomogène qui est une gaussienne de largeur  $\delta$  généralement très grande devant  $\gamma$ , la distribution gaussienne est donc presque constante dans l'intervalle où la lorentzienne contribue à l'intégrale. En première approximation, nous pouvons donc sortir la gaussienne de l'intégrale en prenant sa valeur en  $\omega_0 = \omega$ , ce qui donne :

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \alpha_0 n_0 e^{-\left(\frac{\omega - \omega_g}{\delta}\right)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \cdot \left[ 1 - S \frac{(\gamma/2)^2}{(\omega_0 - \omega_p)^2 + (\gamma_s/2)^2} \right] d\omega_0 \quad (1.34)$$

Cette intégrale se calcule analytiquement, et nous obtenons :

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \alpha_0 n_0 e^{-\left(\frac{\omega - \omega_g}{\delta}\right)^2} \cdot \frac{\pi\gamma}{2} \cdot \left[ 1 - \frac{S}{\sqrt{1+S} (1 + \sqrt{1+S})} \cdot \frac{(\Gamma_{hb}/2)^2}{(\omega - \omega_p)^2 + (\Gamma_{hb}/2)^2} \right] \quad (1.35)$$

En posant :

$$\tilde{\alpha}^{(0)}(\omega) = \alpha_0 n_0 e^{-\left(\frac{\omega - \omega_g}{\delta}\right)^2} \cdot \frac{\pi\gamma}{2} \quad (1.36)$$

nous réécrivons :

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \tilde{\alpha}^{(0)}(\omega) \left[ 1 - \frac{S}{\sqrt{1+S} (1 + \sqrt{1+S})} \cdot \frac{(\Gamma_{hb}/2)^2}{(\omega - \omega_p)^2 + (\Gamma_{hb}/2)^2} \right] \quad (1.37)$$

où

$$\Gamma_{\text{hb}} = \gamma + \gamma_s = \gamma \left(1 + \sqrt{1 + S}\right) \quad (1.38)$$

est la largeur spectrale dite de hole-burning mesurée par le laser de sonde.

Dans la limite de faible saturation,  $S \ll 1$ , qui sera le cas que nous considérerons dans tout ce mémoire, alors :

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \tilde{\alpha}^{(0)}(\omega) \left[ 1 - \frac{S}{2} \cdot \frac{(\Gamma_{\text{hb}}/2)^2}{(\omega - \omega_p)^2 + (\Gamma_{\text{hb}}/2)^2} \right] \quad (1.39)$$

On obtient alors l'expression de l'absorption différentielle, qui *explique le principe de la technique de hole-burning* :

$$\frac{\Delta \tilde{\alpha}}{\tilde{\alpha}}(\omega) = \frac{\tilde{\alpha}^{(0)}(\omega) - \tilde{\alpha}(\omega)}{\tilde{\alpha}^{(0)}(\omega)} = \frac{S}{2} \cdot \frac{(\Gamma_{\text{hb}}/2)^2}{(\omega - \omega_p)^2 + (\Gamma_{\text{hb}}/2)^2} \quad (1.40)$$

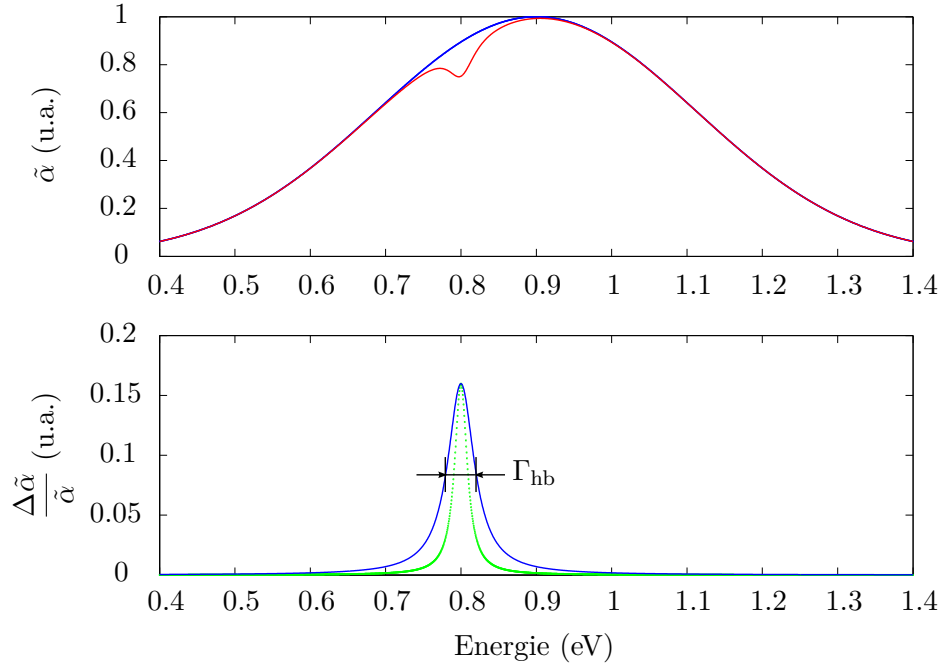


FIGURE 1.4 – *En haut : saturation du spectre d'absorption inhomogène ( $S = 0,3$ ). La courbe en rouge est l'absorption saturée et celle en bleu est l'absorption non-saturée. En bas : l'absorption différentielle  $\Delta\alpha/\alpha$  (courbe en continu en bleu) est une lorentzienne de largeur à mi-hauteur  $\Gamma_{\text{hb}} = \gamma_s + \gamma = \gamma(1 + \sqrt{1 + S})$ , qui est la somme de la largeur homogène non-saturée (qui correspond à l'absorption de la sonde faible) et la largeur homogène saturée (le trou de saturation créé par la pompe). L'absorption homogène non-saturée est représentée en vert pointillé.*

La figure 1.4 illustre ces résultats. La figure du haut représente l'absorption inhomogène non-saturée  $\tilde{\alpha}^{(0)}(\omega)$  et l'absorption saturée  $\tilde{\alpha}(\omega)$ . L'effet de la pompe est de créer un “trou spectral”, d'où le nom “hole-burning”. La figure du bas est

## 1.1. Principe de la spectroscopie par saturation d'absorption

---

le spectre d'absorption différentielle  $\Delta\tilde{\alpha}/\tilde{\alpha}$ . Le spectre de l'absorption différentielle est une lorentzienne d'amplitude  $S/2$  et de largeur à mi-hauteur  $\Gamma_{\text{hb}} = \gamma_s + \gamma = \gamma(1 + \sqrt{1 + S})$ . À faible taux d'excitation on aura  $\Gamma_{\text{hb}} \sim 2\gamma$ , ce qui est une mesure directe de la largeur homogène d'absorption faite sur un ensemble inhomogène.

### 1.1.4 Du système à deux niveaux à la boîte quantique et au nanotube de carbone

#### Boîtes quantiques GaN/AlN

Le caractère zéro dimensionnel (0D) des boîtes quantiques fait qu'elles sont souvent assimilées à des systèmes à deux niveaux. Le formalisme que nous venons de développer semble donc bien adapté à l'interprétation des résultats des mesures de saturation sur les boîtes quantiques GaN/AlN, qui seront présentés dans le chapitre 2. Cependant, même si on les considère souvent comme des atomes artificiels en matière condensée des différences notables existent. Une boîte quantique n'est jamais isolée et il faut tenir compte de l'interaction entre la boîte et son environnement. Ceci se traduit, entre autres, par un couplage original avec les phonons du réseau cristallin, ou l'apparition d'un phénomène comme la diffusion spectrale dont nous avons déjà parlé au début de ce chapitre. Les boîtes GaN/AlN sont en première approximation des systèmes à deux niveaux, il faut cependant tenir compte de l'existence des niveaux intermédiaires [1.55], qui ouvrent des canaux de relaxation supplémentaires. Enfin, des interactions électron-électron peuvent intervenir qui rajoutent des mécanismes de relaxation. Nous verrons dans le chapitre 2, comment notre approche en termes de système à deux niveaux doit être adaptée pour tenir compte de ces phénomènes.

#### Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont des systèmes 1D. De ce fait, leur structure énergétique est a priori une structure de bandes. Cependant, des études expérimentales ont montré la nature excitonique des transitions dans les nanotubes de carbone [1.56, 1.57]. À cause de leur nature 1D, les interactions coulombiennes sont telles que l'énergie de liaison excitonique est de l'ordre de 30% de l'énergie de bande interdite (comparée à quelques pourcents dans un matériau massif). C'est cette structure excitonique qui va nous permettre d'utiliser le formalisme développé dans ce chapitre. Dans le cas d'un système à deux niveaux, l'effet de saturation vient du fait que la population totale est constante  $\rho_{11} + \rho_{22} = 1$ . Nous verrons lors du chapitre 3 que pour les systèmes excitoniques, même si le nombre de paires électron-trou que l'on peut créer serait a priori infini s'il s'agissait de vrais bosons, la saturation de la transition optique associée, provient de phénomènes tels que le remplissage de l'espace des phases ainsi que de l'interaction d'échange entre paires électron-trou [1.58].



### 1.2 Montage du dispositif expérimental

Cette thèse a marqué le début d'un projet qui avait pour but d'étudier les transitions optiques à  $1,55\ \mu\text{m}$  dans des boîtes quantiques GaN/AlN et des nanotubes de carbone. Pour ce faire, la problématique principale est de s'affranchir de l'élargissement inhomogène et de mesurer la largeur d'absorption homogène – la technique de spectroscopie de saturation est choisie pour cette étude. J'ai ainsi mis au point l'ensemble d'un dispositif expérimental, entièrement nouveau, dédié à la spectroscopie de saturation sous conditions cryogéniques. Il a fallu tout construire, chaque élément du montage a dû être caractérisé, configuré et optimisé. Je présenterai dans la suite de ce chapitre ce travail minutieux et très enrichissant qui m'a permis de mettre au point, ex nihilo, le dispositif expérimental qui a permis d'obtenir les résultats qui seront décrits dans les chapitres suivants.

D'un point de vue opérationnel, le dispositif expérimental se compose de trois parties principales :

- **Sources lasers** : un laser de pompe qui est un amplificateur optique alimenté par un laser à réseau de Bragg (DFB), et un laser de sonde qui est un laser à cavité externe (ECL).
- **Acheminement des faisceaux pompe et sonde** : des fibres et des composantes optiques.
- **Détection et analyse du signal** : la technique de double-modulation, les photodiodes, la détection synchrone.

Je vais donc détailler successivement la mise en œuvre de ces composantes et les techniques expérimentales de mesures. Dans la section 1.2.1 je décrirai les lasers qui sont utilisés pour la saturation d'absorption et le sondage de cette saturation, puis je montrerai comment acheminer les faisceaux lasers et les aligner sur l'échantillon qui se trouve dans un cryostat (section 1.2.2). Ensuite, je présenterai les techniques qui permettent d'*extraire* et d'analyser le signal pompe-sonde d'absorption différentielle (section 1.2.3). Enfin, le pilotage informatique des composantes, l'acquisition des données et un exemple de spectre seront présentés.

#### 1.2.1 Sources lasers

Le principe de la spectroscopie de saturation, dite “hole-burning”, a été expliqué lors des paragraphes précédents. Nous avons besoin de deux lasers : un laser de pompe qui va saturer l'absorption de l'échantillon à une longueur d'onde et un laser de sonde accordable pour détecter cette saturation et ainsi faire le spectre d'absorption différentielle. Les lasers doivent être de largeur spectrale faible devant la largeur homogène d'absorption. Cette condition est a priori satisfaite dans les deux types de nano-objets que nous allons considérer par la suite car d'autres études [1.25, 1.59, 1.60] ont proposé des largeurs spectrales de l'ordre du meV ou plus pour les transitions optiques que nous étudierons, ce qui est plusieurs ordres de grandeur supérieur à la largeur de raie des lasers utilisés. Par ailleurs, afin de créer une saturation suffisante, l'intensité de pompe doit être assez élevée (voir la section

## 1.2. Montage du dispositif expérimental

suivante pour le calcul de l'intensité d'excitation). Enfin, le laser de sonde doit être accordable en longueur d'onde et d'intensité faible devant celle de la pompe.

Ce sont les raisons pour lesquelles nous avons choisi des sources de lasers à semi-conducteurs fibrés OSICS<sup>1</sup>. Ce sont des sources continues, elles peuvent être modulées indépendamment en intensité, de fréquence réglable entre 129 Hz et 1 MHz. Le laser de pompe, laser DFB, est accordable entre 1549,013–1551,207 nm et le laser de sonde, laser ECL, est accordable entre 1520–1600 nm. Le tableau 1.1 résume les principales caractéristiques de ces lasers.

Paramètre	DFB (pompe)	ECL (sonde)
Accordabilité spectrale (nm)	1549,013–1551,207	1520,00–1600,00
Résolution (nm)	0,001	0,01
Largeur spectrale de raie	< 30 MHz ( $\sim 2$ pm)	< 150 kHz ( $\sim 1$ fm)
Accordabilité en puissance (mW)	2–30	0,20–2,00

TABLE 1.1 – *Caractéristiques des lasers DFB et ECL.*

### Excitation - laser de pompe

L'excitation est assurée par une diode laser de type “Distributed FeedBack laser” (DFB), monomode longitudinal. Dans un laser DFB, le mode du laser est défini par un réseau de Bragg intégré dans la zone active du laser. De par cette configuration, le laser est très peu accordable. En faisant varier la température du milieu laser, on arrive à accorder la longueur d'onde d'émission sur une plage de quelques nm.

Le DFB est une des sources les plus puissantes proposées par Anritsu. Néanmoins, il s'avère que ce laser n'est pas suffisamment intense pour saturer la transition  $s - p_z$  à  $1,55 \mu\text{m}$  des boîtes quantiques GaN/AlN. En effet, dans ce processus intersousbande, les temps de relaxation de population ( $T_1$ ) et de cohérence ( $T_2$ ) sont ultracourts. Par une expérience pompe-sonde résolue dans le temps, l'équipe de Nevou et al. à l'université Paris Sud a mesuré un temps de relaxation de population  $T_1 \sim 165$  fs [1.59]. Quant au temps de relaxation de cohérence, nous savons que  $T_2 < 2T_1$  [1.52]. Nous rappelons l'expression de  $I_s$ , intensité de saturation à laquelle l'absorption homogène d'un système en résonance avec l'excitation est diminuée d'un facteur 2 (Éq.1.26) :

$$I_s = \frac{nc\varepsilon_0^2\hbar^2}{2d^2T_1T_2}$$

En prenant le moment dipolaire  $d = e \times z$  ( $z \sim 0,5$  nm),  $T_1 = 165$  fs à 300 K et en se plaçant à la limite radiative,  $T_2 = 2T_1 = 330$  fs, on obtient alors  $I_s \sim 9$  MW/cm<sup>2</sup> [1.59]. Dans le cas réel, il se peut que  $T_2$  soit des ordres de grandeur ( $10 - 10^3$ )

1. Ces lasers étaient commercialisés par Anritsu France. La vente de ces sources est maintenant assurée par Yenista Optics, Lannion.

inférieur à  $2T_1$ , la valeur effective de  $I_s$  pourra être bien supérieure à cette valeur numérique, qui sera considérée comme une borne inférieure pour l'intensité de saturation.

Initialement nous avons utilisé une lentille achromatique de focale 3 cm pour focaliser le faisceau de pompe (et une lentille identique pour le faisceau de sonde) sur l'échantillon. Le diamètre minimal de la tache d'excitation, qui est le waist du faisceau gaussien focalisé, est estimé à  $d \sim 10 \mu\text{m}$  (voir paragraphe 1.2.2 pour le calcul). L'intensité maximale d'excitation était donc :

$$I_{\text{max}} = \frac{P_{\text{max}}}{\pi d^2/4} \sim 3,82 \cdot 10^4 \text{ W/cm}^2$$

Cette valeur est 200 fois inférieure à l'intensité de saturation  $I_s$  précédemment trouvée qui est elle-même une borne inférieure à l'intensité de saturation réelle du système.

Afin d'augmenter l'intensité d'excitation, nous avons procédé à deux changements. Premièrement, nous avons ajouté un module d'amplificateur optique après le DFB. L'amplificateur, fabriqué par Keopsys à Lannion, fonctionne grâce à des fibres optiques dopées à l'Erbium ou l'Ytterbium. Cet amplificateur, totalement fibré, a été conçu suivant les paramètres de notre expérience. L'entrée est alimentée par le DFB d'une puissance nominale 20 mW<sup>2</sup>, la puissance de sortie est accordable entre 100 mW et 1 W, modulée en créneaux TTL (Transistor-Transistor Logic). L'amplificateur peut fonctionner dans deux modes : APC (Automatic Power Control) dans lequel la puissance de sortie est maintenue constante, et ACC (Automatic Current Control) dans lequel le courant électrique alimentant la diode de pompe de l'amplificateur est maintenu constant. Afin de stabiliser l'intensité d'excitation, nous travaillons dans le mode APC. La largeur spectrale du laser émis reste faible, en tout cas inférieure à 0,5 nm qui est la résolution du spectromètre utilisé pour la mesure.

Deuxièmement, nous avons réduit le diamètre de la tache d'excitation en remplaçant les lentilles de focalisation, de diamètre 3 cm, par des objectifs de microscope de focale 1 cm. Ceci permet d'obtenir une tache d'excitation estimée à 6,5  $\mu\text{m}$  de diamètre (Voir section 1.2.2), l'intensité d'excitation est par conséquent plus élevée.

Avec l'amplificateur optique et l'objectif de microscope, nous pourrions théoriquement atteindre une intensité d'excitation de  $\sim 3,2 \text{ MW/cm}^2$ , qui est 3 fois inférieure à l'intensité de saturation calculée précédemment, avec hypothèse  $T_2 = 2T_1$ . Or, dans le système de matière condensée,  $T_2 < 2T_1$  à cause des effets de l'environnement tels que le couplage aux phonons [1.37, 1.38] et la diffusion spectrale induite par la fluctuation de l'environnement électrostatique [1.39, 1.40]. Par ailleurs, dans notre expérience, cette valeur théorique ne sera pas atteinte à cause des pertes au niveau des optiques et d'une légère défocalisation du faisceau de pompe visant à rendre l'intensité d'excitation plus homogène. Le système se trouvera donc inévitablement dans un régime de faible saturation  $I \ll I_s$ . À cause de cette faiblesse du

---

2. la puissance réelle est environ 40%–43% de cette valeur à cause du couplage dans la fibre, voir paragraphe 1.2.2.

## 1.2. Montage du dispositif expérimental

niveau de saturation, nous avons à prévoir un dispositif de détection suffisamment performant pour enregistrer des faibles variations de l'absorption. Nous utiliserons donc une détection synchrone et la technique de double-modulation, qui seront décrites par la suite.

### Laser de sonde

La saturation d'absorption induite par le laser de pompe est détectée grâce à un laser de sonde, accordable et de faible intensité. C'est un laser à semiconducteurs fibré, à cavité externe (ECL pour "External Cavity Laser"). Un des miroirs de cavité laser est remplacé par un réseau de diffraction dont l'orientation peut être contrôlée. Pour être complet, signalons un incident qui nous a fait perdre un peu de

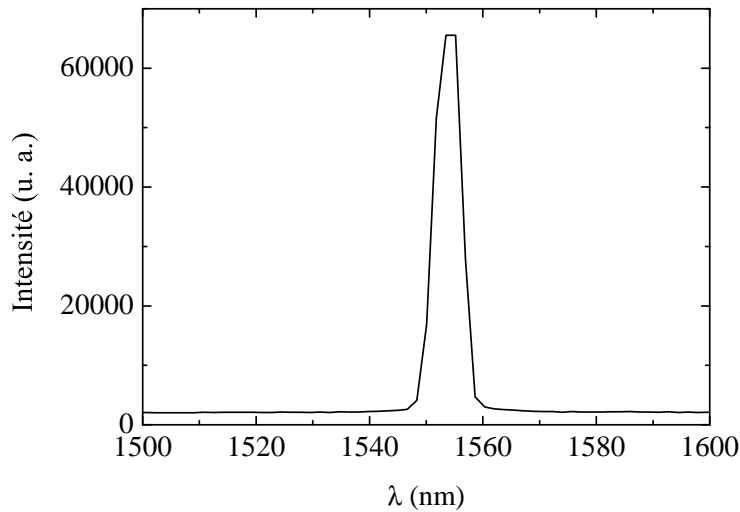


FIGURE 1.5 – *Spectre du laser réellement émis par le laser de sonde ECL. La longueur d'onde réelle est  $\sim 1555$  nm tandis que la longueur d'onde de consigne est 1540 nm.*

temps. Nous avons en effet mis en évidence une défaillance au niveau du laser ECL (laser de sonde). En utilisant un spectromètre, nous avons mesuré les longueurs d'onde réelles des lasers de pompe et de sonde. Le résultat a montré qu'il y avait un écart d'environ 20 nm entre la consigne du laser ECL et sa longueur d'onde réelle (voir figure 1.5). Nous avons par conséquent corrigé ce désaccord par un ajustement linéaire comme le montre la figure 1.6, avant la réparation du laser.

### 1.2.2 Alignement

La spectroscopie de saturation étant une technique nonlinéaire de type pompe-sonde, la superposition des taches des faisceaux lasers est un facteur crucial. Une partie importante du développement expérimental de mon montage a donc consisté à définir une procédure d'alignement permettant d'obtenir la superposition des fais-

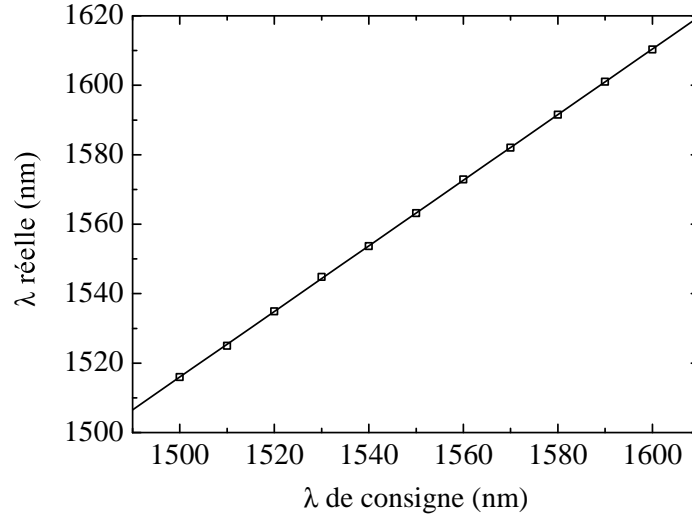


FIGURE 1.6 – Graphe de la longueur d’onde réelle  $\lambda_r$  en fonction de la longueur d’onde de consigne  $\lambda_c$ . La droite est l’ajustement linéaire  $\lambda_r = 0,94\lambda_c + 99,3$ .

ceaux pompe et sonde. Cette procédure se doit par ailleurs de résoudre les difficultés posées par deux facteurs essentiels, intrinsèque à notre expérience : d’une part, la saturation d’absorption est réalisée dans la gamme spectrale IR, où la visualisation des lasers, impossible à l’œil, est difficile et mal aisée avec des visionneurs IR, en particulier pour la sonde qui est de faible intensité. D’autre part, l’échantillon est étudié à basse température dans un cryostat. Ainsi, l’alignement ne peut pas se faire sans cryostat à cause de la traversée des fenêtres optiques (d’épaisseur 1 mm) qui modifie la superposition ( $\Delta x \sim 0,3$  mm). Cette contrainte limite l’accès optique en raison de la taille des fenêtres de 1 et 2 cm et alourdit la procédure, que je vais à présent décrire. Elle repose sur deux éléments clefs : un préalignement à 632,8 nm sur la base des supports de fibres optiques interchangeables, et la fabrication de diaphragmes sur un support, de la taille des échantillons, positionné sur le doigt froid du cryostat.

Les faisceaux lasers doivent être superposés dans la zone active de l’échantillon, qui possède une épaisseur de l’ordre du  $\mu\text{m}$  (échantillon de boîtes quantiques GaN/AlN) ou de la dizaine de  $\mu\text{m}$  (échantillon de nanotubes). Par ailleurs, afin d’augmenter l’intensité d’excitation, nous focalisons les faisceaux lasers par des objectifs de microscope de façon à ce que la tache d’excitation ait un diamètre  $\sim 6,5 \mu\text{m}$ . Ainsi nous avons à acheminer les deux faisceaux pompe et sonde des sources lasers grâce aux fibres et éléments optiques, jusqu’à l’échantillon qui se trouve dans un cryostat, et les superposer. Le paragraphe suivant va donc présenter les optiques utilisées ainsi que la technique de superposition employée.

### Acheminement des faisceaux

La figure 1.8 (page 34) illustre l'acheminement des faisceaux de pompe et de sonde. À la sortie des lasers, les faisceaux sont couplés dans des fibres, puis acheminés et superposés à la surface de l'échantillon qui se trouve dans le cryostat. Les faisceaux transmis sont détectés à l'aide de systèmes afocaux entre l'échantillon et les photodiodes.

Puisque les faisceaux pompe et sonde sont dans le domaine infrarouge (IR), nous effectuons un préalignement en utilisant un laser He-Ne à 632,8 nm. L'utilisation des fibres optiques est prévue à cet effet : après avoir aligné avec des faisceaux visibles, nous débranchons des supports les fibres adaptées au laser visible pour y brancher les fibres conçues pour les lasers IR. Du fait des instabilités mécaniques et de la chromaticité des optiques, il est toutefois nécessaire de réoptimiser l'alignement après chaque basculement de fibre IR - visible.

#### *Couplage des faisceaux lasers dans les fibres optiques :*

*Faisceaux IR :* Nous n'avons pas beaucoup de latitude sur le couplage des lasers IR. En effet, les sorties des lasers DFB et ECL sont fibrées. Le laser DFB alimente directement l'amplificateur optique, dont l'entrée et la sortie sont également fibrées. L'efficacité de couplage, définie comme le rapport de la puissance lumineuse à la sortie de fibre divisée par la puissance à l'entrée de fibre (voir figure 1.7), est de l'ordre de 70 – 75% pour le laser ECL, et de 40 – 43% pour le laser DFB. L'amplificateur optique délivre réellement jusqu'à 1 W à sa sortie de fibre.

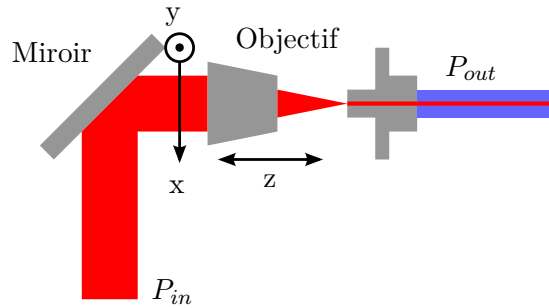


FIGURE 1.7 – Couplage d'un faisceau laser dans la fibre optique grâce à un miroir et un objectif de microscope. Le taux de couplage est  $P_{out}/P_{in}$ .

*Faisceaux He-Ne à 632,8 nm* (voir figure 1.7) : ces faisceaux sont délivrés par un laser à He-Ne qui délivre jusqu'à 15 mW de puissance. En sortie du laser, le faisceau est guidé par des miroirs, séparé en deux faisceaux (pseudo-pompe et -sonde) par une lame semi-réfléchissante, puis focalisé au cœur des fibres optiques grâce à des objectifs de microscope comme le montre la figure 1.7. Un miroir permet de déplacer finement le faisceau suivant les deux directions latérales, ce qui permet de centrer le faisceau sur le cœur de fibre. L'objectif de microscope est monté sur une platine de déplacement suivant la direction de propagation, ce qui permet d'ajuster la focalisation du faisceau.

Dans notre expérience, nous obtenons un taux de couplage de l'ordre de quelques dizaines (10–50) de pourcents. Ce taux dépend très sensiblement de la stabilité

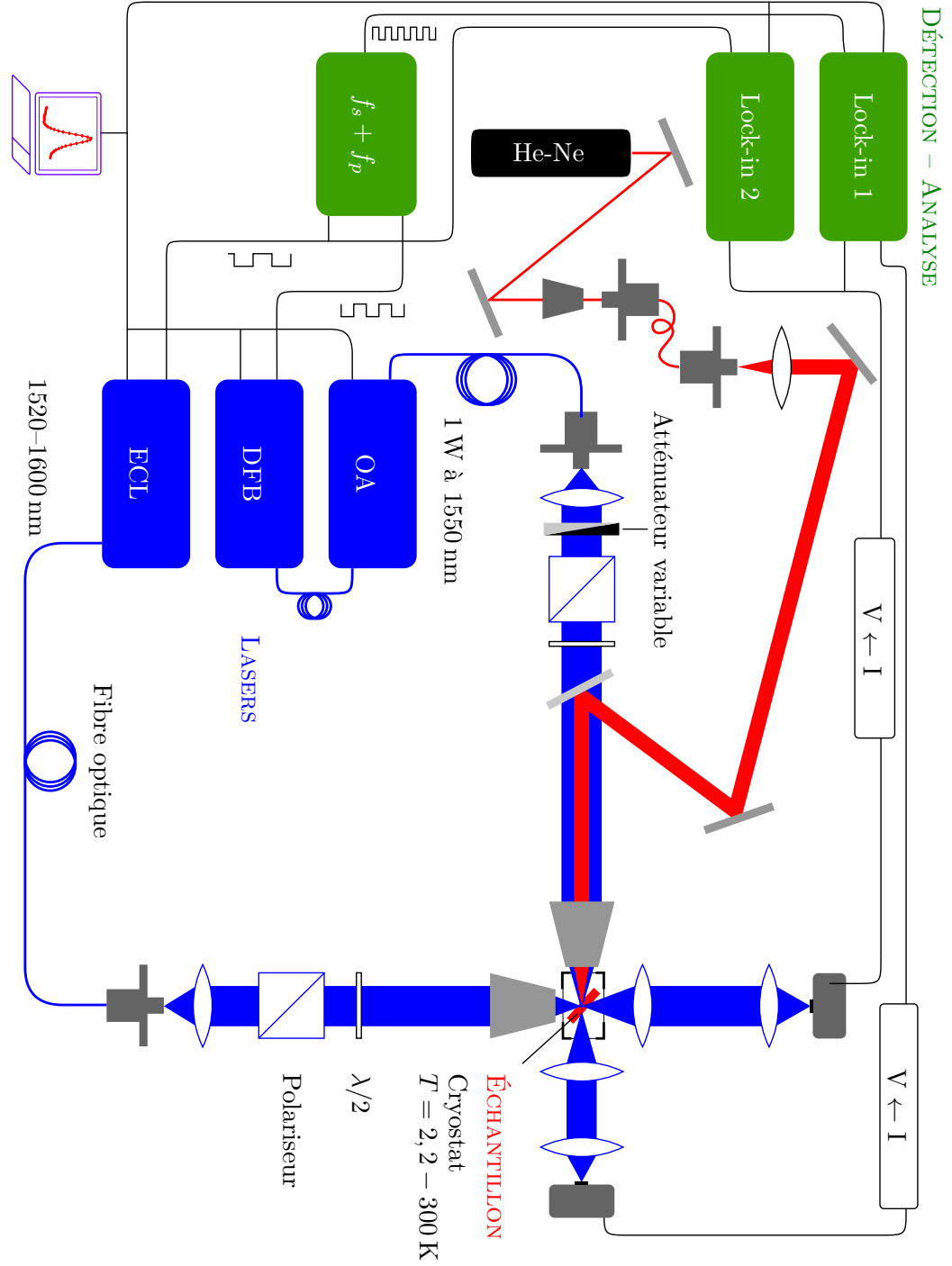


FIGURE 1.8 – Montage expérimental de spectroscopie hole-burning.

## 1.2. Montage du dispositif expérimental

---

mécanique des optiques. Les faisceaux lasers visibles servant uniquement à l'alignement, l'efficacité et la stabilité de ce couplage ne constituent pas des facteurs critiques.

### ***Fibres optiques :***

Les deux voies de pompe et de sonde sont presque identiques. Depuis les lasers DFB et ECL, les faisceaux se propagent dans des fibres optiques jusqu'aux supports de sortie. Nos fibres optiques sont monomodes ( $TEM_{00}$ ), le diamètre de cœur est  $\sim 10\ \mu\text{m}$  pour des fibres du laser IR et  $\sim 5\ \mu\text{m}$  pour des fibres du laser 632,8 nm. Les connecteurs de fibre sont de type APC (Angle Polished Connector) - l'embout de fibre est poli sous un angle incliné (environ  $10^\circ$ ) afin d'empêcher la rétro-injection du laser dans la fibre<sup>3</sup>.

C'est une question d'ergonomie qui nous a amenés à utiliser des fibres optiques : elles nous permettent d'interchanger les lasers visible et IR de façon simple en interchangeant les connecteurs de sortie des fibres optiques dans lesquelles sont couplés des lasers différents. Ceci facilite, entre autres, la superposition des deux faisceaux pompe et sonde (voir section 1.2.2).

Un détail important à noter est que la polarisation du laser à la sortie dépend sensiblement de la disposition de la fibre. Il faut donc bien fixer la fibre afin de garder une polarisation fixe pendant l'expérience<sup>4</sup>.

### ***Optiques :***

Pour chaque voie de pompe ou sonde, le faisceau laser à la sortie de fibre est collimaté par une lentille achromatique, de focale 3 cm et d'ouverture numérique  $\sim 0,33$ . Cette ouverture est légèrement supérieure à l'ouverture numérique de la fibre qui est 0,30 ce qui permet de récupérer entièrement le faisceau. Pour contrôler la polarisation, nous faisons passer le faisceau par un polariseur et une lame demi-onde. Le polariseur polarise linéairement le faisceau et la lame demi-onde permet de tourner cette polarisation sans dévier le faisceau<sup>5</sup>.

Des filtres gris d'épaisseur optique variable peuvent être utilisés pour contrôler l'intensité d'excitation.

Le faisceau collimaté et polarisé est alors refocalisé grâce à un objectif de microscope, qui a pour ouverture numérique 0,30, une focale de 10 mm et une distance de travail 17 mm. Le support de l'objectif est motorisé grâce à des vérins piézo-électriques, ce qui permet, des déplacements aussi précis que 30 nm sur une course de 12,5 mm.

### ***Taille de la tache d'excitation :***

Afin d'évaluer l'intensité d'excitation, il est important de calculer la taille des

---

3. Il favorise aussi le contact entre cœurs de fibre lors d'un couplage fibre-fibre - mais cette fonctionnalité ne concerne pas notre expérience.

4. Profitant de cette propriété, il est aussi possible de tourner la polarisation du laser - s'il est polarisé - en contrôlant la disposition de la fibre. Il existe aussi des fibres qui conservent la polarisation du laser (PMF pour Polarisation Maintaining Fiber), à condition que le faisceau d'entrée soit polarisé et couplé suivant l'axe de polarisation de la fibre.

5. La lame demi-onde ou  $\lambda/2$  possède deux axes perpendiculaires : axe ordinaire et axe extraordinaire. Après la traversée de la lame, un retard de phase relatif de  $\pi$  est introduit entre les composantes du champ électrique suivant les deux axes. Ceci a pour résultat de renverser le champ électrique par rapport à ces deux axes.



taches lasers.

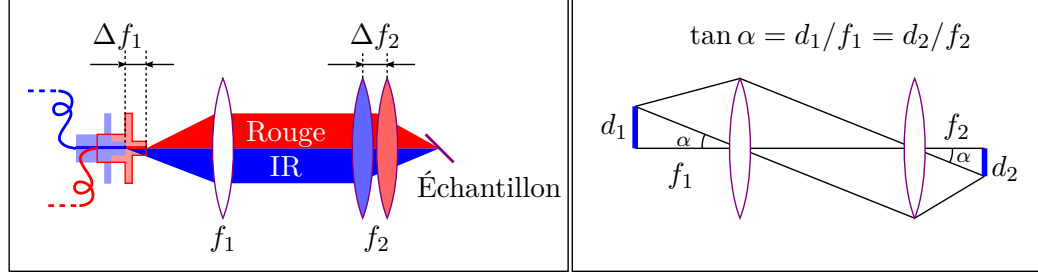


FIGURE 1.9 – À gauche : alignement avec laser à He-Ne 632,8 nm et laser IR 1550 nm. On remarque la chromaticité des lentilles. À droite : deux lentilles en géométrie afocale.

Une première estimation peut être effectuée dans le cadre de l'optique géométrique : supposons que le faisceau soit bien collimaté, ce qui est une hypothèse tout à fait plausible, l'objet (qui est la sortie de la fibre optique) se trouve au foyer de la première lentille  $L_1$  de focale  $f_1$  et l'image (qui est la tache d'excitation sur l'échantillon) se trouve au foyer de la deuxième lentille  $L_2$  de focale  $f_2$ . Nous trouvons alors  $d_2 = d_1 \cdot f_2 / f_1$ .

Dans notre montage, le diamètre du cœur de fibre est de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  pour les fibres des lasers IR et de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$  pour les fibres du laser à He-Ne. Les distances focales des lentilles sont, respectivement,  $f_1 = 3 \text{ cm}$  et  $f_2 = 1 \text{ cm}$ . On trouve ainsi  $d_2 \sim 3,3 \mu\text{m}$  à 1550 nm et  $d_2 \sim 1,7 \mu\text{m}$  à 632,8 nm.

Il est plus réaliste de considérer les faisceaux lasers comme des faisceaux gaussiens [1.61]. Si l'on prend une coupe du faisceau par un plan perpendiculaire à l'axe Oz de propagation, on obtient un profil gaussien pour l'intensité lumineuse du mode fondamental  $TEM_{00}$  :

$$I(r) = I_0 e^{-\frac{2r^2}{w(z)^2}}$$

où  $r$  est la distance de l'axe Oz au point considéré et  $w(z)$  le rayon du cercle d'intensité  $I_0/e^2 \sim I_0/7,39$ . On montre que  $w(z) = w_0 \sqrt{1 + (z - z_0)^2 / z_R^2}$  où  $w_0 = w(z_0)$  est le "waist" du faisceau et  $z_R$ , tel que  $w(z_0 + z_R) = w(z_0)\sqrt{2}$  est appelé longueur de Rayleigh ou encore profondeur de champ,  $z_R = \pi w_0^2 / \lambda$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde du laser.

Le calcul du diamètre de la tache se résume alors au calcul du waist image  $w'_0$ . Pour cela nous avons la formule classique en optique gaussienne :

$$w'_0 = w_0 \frac{1}{\sqrt{\left(1 - \frac{s}{f}\right)^2 + \left(\frac{z_R}{f}\right)^2}}$$

qui permet de calculer  $w'_0$  en fonction du waist objet  $w_0$ , la distance  $s$  du waist objet à la lentille de focale  $f$  et de la longueur de Rayleigh objet  $z_R$ . Nous obtenons

## 1.2. Montage du dispositif expérimental

pour notre configuration afocale :

$$\frac{w'_0}{w_0} = \frac{f_2}{f_1} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{(d - f_1 - f_2)^2 z_R^2}{f_1^4}}}$$

où  $d \sim 50$  cm est la distance entre les deux lentilles,  $f_1$ ,  $f_2$  et  $z_R$  donnés ci-dessus. Nous trouvons le même résultat que celui de l'optique géométrique  $w'_0/w_0 \sim f_2/f_1$  avec une erreur relative de  $4.10^{-4}$  à 1550 nm et de  $2.10^{-3}$  à 632,8 nm.

En fait, après le passage à travers la lentille de focalisation, le faisceau laser collimaté va former une figure de *diffraction*, donc la tache lumineuse centrale, appelée “disque d’Airy”, est de diamètre

$$2x_0 = \frac{2,44\lambda f}{d} = \frac{1,22\lambda}{ON}$$

où ON est l’ouverture numérique de l’objectif qui est égale à 0,30. Pour  $\lambda = 632,8 \mu\text{m}$ ,  $2x_0 \sim 2,6 \mu\text{m}$  et pour  $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ ,  $2x_0 \sim 6,3 \mu\text{m}$ .

*En conclusion*, la taille de la tache d’excitation est a priori fixée par la limite de diffraction. Elle est estimée, *si l’échantillon se trouve au foyer du faisceau*, à  $2,6 \mu\text{m}$  pour le laser à He-Ne 632,8 nm et  $6,3 \mu\text{m}$  pour le laser IR 1550 nm.

Nous avons mesuré la transmission du laser He-Ne à travers un diaphragme carré  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  et obtenu une valeur de 90%, ce qui correspond à un waist de  $6,5 \mu\text{m}$  [1.62], en très bon accord avec nos estimations.

Les caractéristiques géométriques des faisceaux laser étant connues, il s’agit maintenant de les superposer précisément à la surface de l’échantillon qui est situé dans le cryostat.

### Porte-échantillon et support du cryostat

La conception du porte-échantillon a été un des points-clefs de notre montage. Avant d’arriver à la bonne configuration, nous avons essayé différents (environ trois) modèles de porte-échantillon. Tous reposent sur le principe d’alignement qui va être décrit dans la sous-section suivante. Ces porte-échantillon sont montés sur des platines de déplacement, avec des têtes interchangeables qui permettent d’échanger l’échantillon et le diaphragme utilisé pour l’alignement de façon reproductible. Ces modèles présentent deux inconvénients : premièrement, ils ne sont pas stables mécaniquement - à cause du jeu au niveau des vis, le porte-échantillon dérive au cours du temps. Deuxièmement, la superposition des faisceaux de pompe et de sonde se fait à l’extérieur du cryostat. Quand nous introduisons le cryostat pour faire des études en température, ses fenêtres optiques en verre modifient les chemins optiques et font perdre la superposition des faisceaux. Cela nous a amenés à superposer les deux faisceaux directement dans le cryostat.

Il y a de multiples modèles de cryostat disponibles. Le choix du cryostat dépend de la géométrie de principe de notre montage optique et doit entraîner un encombrement minimal. Une fois que le cryostat est choisi, il faut adapter le montage optique selon ses caractéristiques. Concernant la géométrie, les faisceaux pompe et

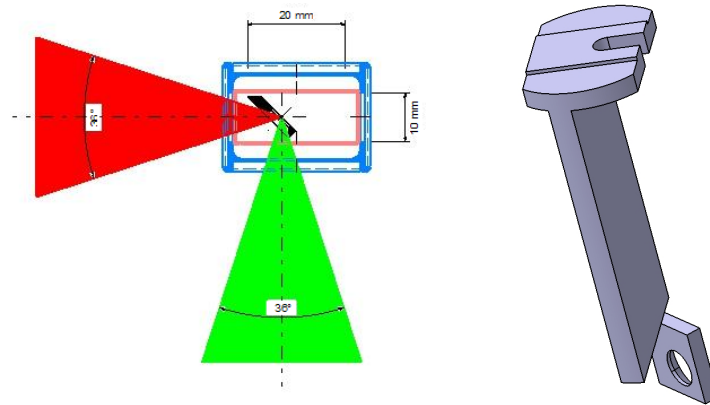


FIGURE 1.10 – À gauche : schéma de la queue du cryostat où se trouve le porte-échantillon. À droite : dessin du porte-échantillon. L'échantillon est collé sur l'ouverture circulaire.

sonde qui se propagent sur des directions perpendiculaires (voir figure 1.8) doivent pouvoir traverser le cryostat, il faut donc de la place pour 2 entrées et 2 sorties optiques. Quant à l'encombrement, il faut tenir compte de la distance de travail des objectifs de microscope (17 mm) et leur ouverture numérique (0,30). C'est pourquoi nous avons choisi le modèle MicrostatHe Rectangular Tail d'Oxford, dont les caractéristiques principales sont indiquées sur la figure 1.10.

Il a fallu également fabriquer spécialement un support pour ce cryostat. Le cryostat est tenu par deux brides, ce qui assure une bonne stabilité mécanique (voir figure 1.11).

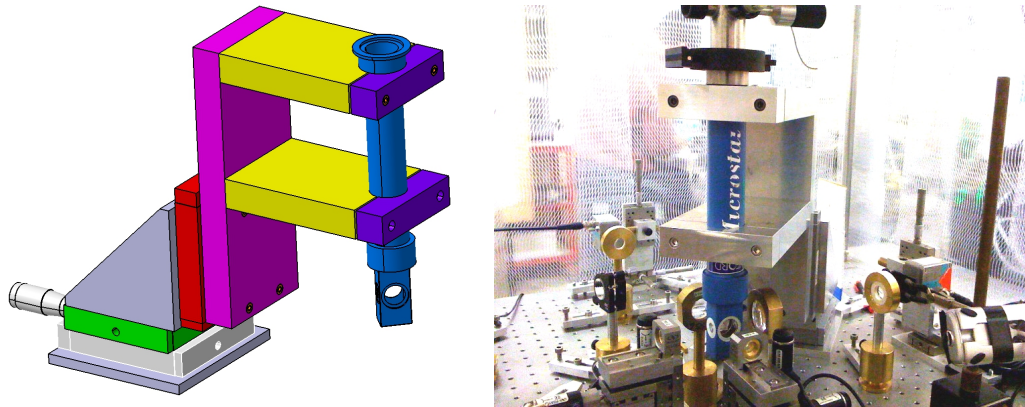


FIGURE 1.11 – Conception du porte-cryostat et sa mise en œuvre. Le cryostat (en bleu) est tenu par deux brides ce qui assure une bonne stabilité mécanique. L'ensemble du support est monté sur 3 grandes platines qui permettent de déplacer le cryostat dans les trois directions  $xyz$ , avec une précision de 10  $\mu\text{m}$ .

La queue rectangulaire (partie inférieure où se trouve le porte-échantillon) du cryostat mesure 22 mm  $\times$  30 mm de section horizontale. Elle dispose de 4 fenêtres

## 1.2. Montage du dispositif expérimental

---

optiques circulaires sur les quatre côtés, dont deux de diamètre 10 mm et deux de diamètre 20 mm. Le bouclier thermique et le vide à l'intérieur du cryostat permettent d'isoler l'échantillon. Il faut atteindre un vide d'environ  $10^{-3}$  mbar avant de commencer la mise à froid. Grâce au flux d'hélium et des résistances chauffantes, la température peut être réglée entre 2,2 K et 500 K.

Après quelques mois d'opération, nous avons détecté une fuite au niveau des fenêtres optiques<sup>6</sup>. Il était alors impossible de garder un bon vide pendant plus de quelques 2 - 3 heures. Sur les fenêtres optiques du cryostat, qui étaient alors refroidies, se forme de la buée, empêchant la transmission des faisceaux laser. Pour le résoudre, nous avons été contraints de pomper le cryostat en permanence, mais cela pose un autre problème que sont les vibrations venant de la pompe. Nous avons alors inséré une masse métallique de 50 kg dans la tuyauterie entre la pompe et le cryostat.

Il nous reste à positionner l'échantillon dans le cryostat. Les deux faisceaux pompe et sonde perpendiculaires, traversent les fenêtres optiques et arrivent à la surface de l'échantillon. Vue l'ouverture numérique des faisceaux et le diamètre des fenêtres, nous avons placé l'échantillon à l'intersection des deux faisceaux, face aux deux fenêtres d'entrée de façon à ce que les angles incidents soient  $45^\circ$ .

Le porte-échantillon fourni avec le cryostat n'étant pas adapté à cette géométrie, nous avons conçu et fabriqué notre propre modèle (Figure 1.10), avec l'aide des mécaniciens du laboratoire Pascal Morfin et Sylvain Pleydel. L'ouverture optique conique fait passer entièrement les faisceaux. Afin que le faisceau de pompe ne soit pas obturé par le fenêtre optique, le point d'intersection des faisceaux est rapprochée de l'entrée de 3 mm. Nous privilégions le passage du faisceau de sonde, qui doit être détecté et analysé finement, en le faisant passer par les grandes fenêtres.

### Superposition des faisceaux

#### *Procédure :*

La superposition des faisceaux est essentielle à la recherche du signal pompe-sonde. Elle est faite avec un diaphragme et la procédure est la suivante : puisque la longueur d'onde  $1,55 \mu\text{m}$  est invisible à l'œil, et grâce aux fibres optiques, nous commençons par brancher des fibres dans lesquelles sont couplés les faisceaux issus du laser visible He-Ne (632,8 nm) sur les supports de fibre pompe et sonde. Nous les alignons visuellement à travers un diaphragme spécialement conçu en déplaçant les objectifs de microscope. Ensuite, nous remplaçons le laser visible par l'IR. Les faisceaux IR ne sont alors pas superposés dans le diaphragme à cause de la chromatisme des lentilles et faute de reproductivité mécanique (les fibres ne sont pas identiques). Nous alignons finalement les faisceaux en déplaçant finement les objectifs grâce à des vérins piézoélectriques motorisés et en regardant la transmission du laser à travers le diaphragme.

#### *Diaphragmes :*

---

6. La détection de fuite se base sur une détection d'hélium. Le cryostat est pompé et la pompe est reliée à un système de détection d'hélium. On introduit ensuite un faible flux d'hélium aux endroits soupçonnés. S'il y a une fuite, l'hélium sera aspiré dans la pompe et ainsi détecté.

Nous utilisons les diaphragmes pour aligner les faisceaux sous un angle incident de  $45^\circ$  (les deux faisceaux sont perpendiculaires). Un exemple de diaphragme commercial est le modèle Melles Griot constitué d'une fine plaque métallique d'épaisseur  $13\ \mu\text{m}$ , de diamètre 1 cm environ, l'orifice se trouvant au centre. Il existe des modèles avec un diamètre d'ouverture variant entre  $1\ \mu\text{m}$  et 1 mm. Étant donné que les taches lasers d'excitation sont de diamètre de 6 à  $10\ \mu\text{m}$  (voir page 35), un diaphragme de diamètre 10 -  $20\ \mu\text{m}$  serait adéquat. Cependant, ce type de diaphragme présente 3 inconvénients :

- L'alignement d'un faisceau laser à travers le diaphragme prend beaucoup de temps parce qu'il n'y a pas de repère visuel simple pour trouver l'ouverture du diaphragme.
- À cause du rapport épaisseur/diamètre d'ouverture élevé, la transmission à travers ce diaphragme est faible à  $45^\circ$ .
- Il n'est pas concevable de coller ce diaphragme à la place de l'échantillon dans le cryostat pour superposer les faisceaux.

Nous avons alors conçu et fabriqué nos propres modèles de diaphragme, afin d'en limiter l'épaisseur, qui s'était révélée trop importante dans les modèles commerciaux. La procédure de fabrication est illustrée sur la figure 1.12 et décrite en annexe, il s'agit de lithographie électronique et de déposition métallique par effet Joule. Afin de simplifier la lithographie électronique, nous avons opté pour une forme carrée des diaphragme. Sur un substrat en verre d'épaisseur environ  $150\ \mu\text{m}$ , nous avons déposé quatre carrés d'or  $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ . Au centre de chaque carré d'or, nous laissons une ouverture carrée. Parmi les quatre ouvertures, deux sont de côté  $10\ \mu\text{m}$  et deux sont de côté  $20\ \mu\text{m}$ . Les carrés d'or  $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$  servent comme repère visuel pour l'alignement ce qui est très pratique. Ces diaphragmes sont fabriqués dans la salle blanche du Département de Physique de l'École Normale Supérieure avec l'aide précieuse de Michael Rosticher et Pascal Morfin, ingénieurs au Laboratoire Pierre Aigrain.

### ***Chromaticité des lentilles :***

La variation d'indice de réfraction  $n$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  entraîne celle de la focale  $f$  d'une lentille :

$$\frac{1}{f} = (n - 1) \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right)$$

où  $R_1$  et  $R_2$  sont les rayons de courbure des deux surfaces de la lentille (supposée mince) avec une convention de signe adéquate<sup>7</sup>. Si les variations  $\Delta f/f$  et  $\Delta n/n$  sont petites devant 1, nous avons l'approximation :

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta n}{n - 1}$$

Expérimentalement, la lentille de collimation (à la sortie de fibre) et l'échantillon sont immobiles. Nous avons alors trouvé qu'il fallait reculer le support de

---

7. Les distances sont algébriques et mesurées à partir du centre optique de la lentille. Le sens positif est celui de la propagation de la lumière.

## 1.2. Montage du dispositif expérimental

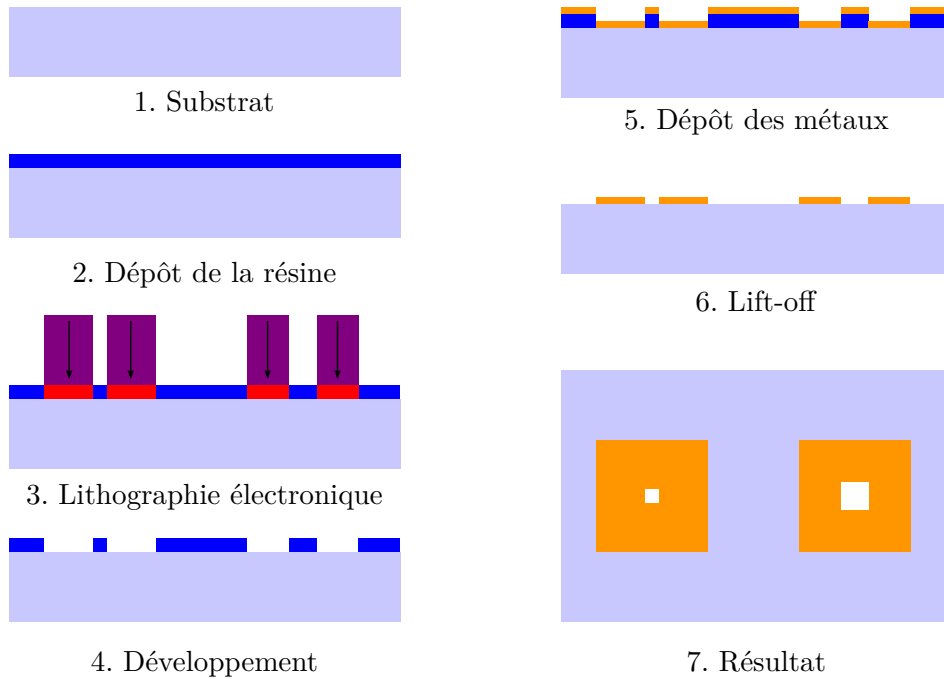


FIGURE 1.12 – *Procédure de la fabrication des diaphragmes d'alignement.*

fibre optique et aussi l'objectif de microscope (voir figure 1.9), en remplaçant le laser à 632,8 nm par le laser 1,55  $\mu\text{m}$ . Les distances de recul correspondent à la variation de focale  $\Delta f$  de chaque lentille. Ces distances valent respectivement 0,5 mm et 0,2 mm pour la lentille de collimation et l'objectif de microscope. Il faut ensuite optimiser la transmission à travers le diaphragme en déplaçant les objectifs à l'aide des vérins piézoélectriques.

### ***Basculement diaphragme - échantillon. Troisième faisceau visible :***

Une fois que les faisceaux IR sont superposés, nous décollons le diaphragme du porte-échantillon. Ensuite sur le même porte-échantillon, nous collons l'échantillon (de boîtes quantique ou de nanotubes de carbone). La superposition est robuste et nous pouvons travailler pendant des jours sans avoir à réaligner. Malgré cela, il arrive que nous soyons obligés de vérifier l'alignement et éventuellement superposer à nouveau. Il s'avère pratique d'aligner un troisième faisceau visible à travers le diaphragme<sup>8</sup> afin d'avoir un moyen simple de contrôler et réoptimiser l'alignement. Cela nous épargne de recommencer la procédure d'alignement depuis le début. Il suffira d'*aligner le diaphragme* par rapport à ce troisième faisceau et en principe les trois faisceaux superposés doivent tous passer par le diaphragme. En pratique, il faut optimiser légèrement la transmission des deux faisceaux IR après avoir utilisé le faisceau de contrôle.

8. Dans la pratique il s'agit d'un des deux faisceaux à 632,8 nm, déjà utilisé pour aligner la pompe ou la sonde.

### Stabilité mécanique

En ce qui concerne les sources d'instabilité, il y a premièrement des vibrations venant de la pompe du cryostat qui ont été déjà mentionnées. Deuxièmement il faut tenir compte des fluctuations de température de la salle de l'expérience. Une climatisation maintient la température de cette salle avec une précision de  $1^{\circ}\text{C}$ . Pour réguler la température de la salle, la climatisation dégage périodiquement toutes les 15 minutes, un flux d'air conditionné. La température de la salle varie de ce fait de façon périodique avec une amplitude de quelques degrés Celcius, ce qui suffit pour dérégler les optiques.

Afin de résoudre ce problème, la première chose à faire est de bien fixer les optiques et éviter les matériaux thermiquement sensibles, le plastique en l'occurrence. Ensuite, 2 solutions sont disponibles : la première consiste à assurer un flux d'air de climatisation continu. Ceci est très difficile à mettre en place dans notre salle d'expérience. La deuxième, celle que nous avons adoptée, consiste à mettre toute la partie sensible de notre montage sous un sas. Nous avons donc construit une protection qui couvre, en fait, la grande majorité du montage. La couverture empêche le flux d'air froid d'arriver directement sur les optiques, ce qui amortit le changement de température. La mise en place de cette protection a permis de remédier aux problèmes engendrés par les variations de température ambiante.

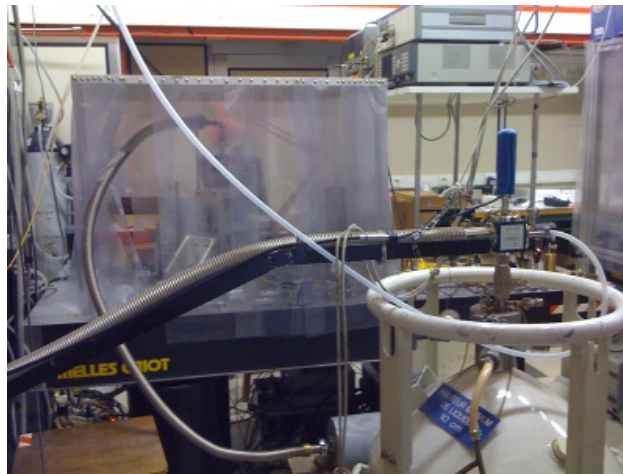


FIGURE 1.13 – Vue du sas en plastique transparent (au deuxième plan sur la photo) qui permet d'amortir les fluctuations de la température.

### 1.2.3 Détection

#### Les photodiodes

Nous travaillons avec des photodiodes *FD2000W* en InGaAs de Fermionics et une photodiode Germanium modèle *J16TE2* de Teledyne Judson Technologies. La responsivité des photodiodes InGaAs est typiquement de  $0,95 \text{ A/W}$ , celle de la photodiode Germanium est de  $0,8 \text{ A/W}$ . Deux schémas de polarisation sont



## 1.2. Montage du dispositif expérimental

possibles pour ces photodiodes qui vont assurer la détection des différents faisceaux (figure 1.14).

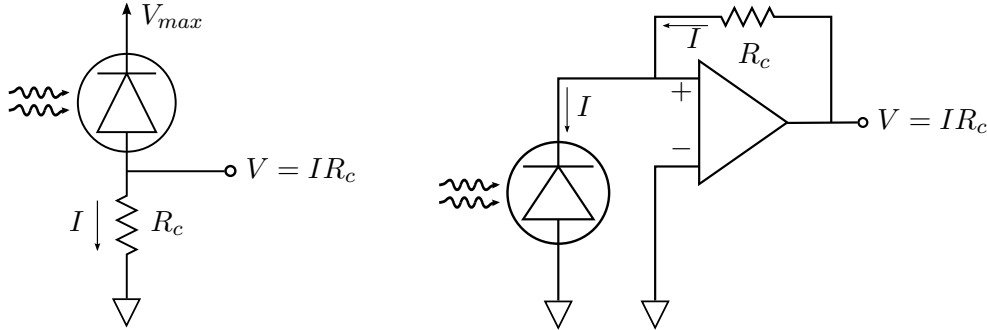


FIGURE 1.14 – Configurations de polarisation des photodiodes. À gauche : Configuration “Résistance de Charge”. À droite : Configuration “Transimpédance”.

Nous allons les envisager successivement :

### **Configuration “Résistance de charge”**

Dans ce cas, une résistance  $R_c$  est branchée en série avec la photodiode, qui constitue une source de courant. L’intensité du courant est alors proportionnelle à la tension entre les bornes de la résistance  $V = R_c I$ . La tension  $V$  est mesurée par la détection synchrone. Cette configuration est simple à réaliser mais elle implique un grand problème.

Sous illumination, la photodiode délivre un courant  $I$  qui est de l’ordre du  $\mu\text{A}$ . Pour avoir une tension  $V$  suffisamment élevée qui pourra être mesurée, il faut que  $R_c$  soit de l’ordre du  $\text{k}\Omega$  ( $1,5 \text{ k}\Omega$  pour nos photodiodes). Cette configuration induit des nonlinéarités électroniques. En effet, dans cette configuration la réponse fréquentielle de la photodiode présente une fréquence de coupure autour de  $100 \text{ kHz}$  qui correspond exactement à la fréquence de modulation des faisceaux que nous allons utiliser (voir paragraphe 1.2.3). Cette fréquence de coupure elle-même dépend de la capacité équivalente de la photodiode. Cette capacité à son tour dépend de l’intensité lumineuse qui arrive sur la photodiode. Or, sur la photodiode de sonde arrivent la sonde et aussi la diffusion de pompe qui n’est pas négligeable. Le résultat final est que le signal nonlinéaire détecté *n’est pas d’origine optique mais électronique*.

Ignorant ce problème de nonlinéarité électronique et de par la simplicité de la mise en œuvre, nous avons commencé par cette configuration. Celle-ci s’est avérée bien trompeuse car pour nous qui cherchions des nonlinéarités optiques, la nonlinéarité électronique est une source de confusion. C’est la raison pour laquelle nous avons adopté la configuration “transimpédance”.

### **Configuration “Transimpédance”**

Dans cette configuration on utilise un pré-amplificateur (modèle bas-bruit DLP-CA-200 de *FEMTO*) qui convertit le photocourant en une tension. La réponse fréquentielle de la photodiode en transimpédance est nettement améliorée, la fréquence de coupure est repoussée comme on peut le voir sur la figure 1.15. En



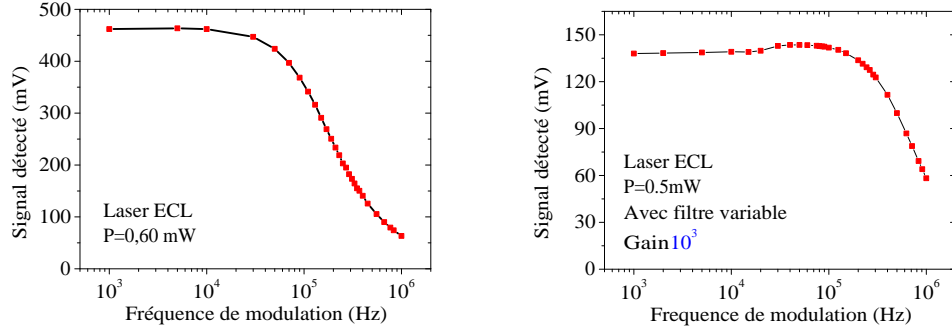


FIGURE 1.15 – Réponse de la photodiode dans les configurations “Résistance de charge” et “Transimpédance” en fonction de la fréquence de modulation. Nous avons choisi les hautes fréquences ( $f_s=106\text{ kHz}$  et  $f_p=160\text{ kHz}$ ) afin de minimiser le bruit électronique en  $1/f$ .

plus, de par son principe, la grande impédance d’entrée du pré-amplificateur (résistance de la photodiode qui est de l’ordre des  $M\Omega$  voire  $G\Omega$ ) est transformée en une faible impédance de sortie (quelques  $\Omega$ ). Cette configuration a donc éliminé la nonlinéarité électronique qui nous gênait.

### Détection synchrone

En vue de la détection d’un faible signal sur un fond de plusieurs ordres de grandeurs plus élevé ( $\Delta T/T = 10^{-4} - 10^{-3}$ ), une détection ultrasensible est requise. La détection synchrone répond à ce besoin.

Il s’agit de moduler le signal que nous voulons mesurer à une fréquence  $f_0$ . Le signal d’entrée sous forme d’une tension électrique s’écrit :

$$U = U_0 \cos(2\pi f_0 t + \varphi_0) + U_1 \cos(2\pi f_1 t + \varphi_1) + U_c$$

où  $U_0$  est l’amplitude de la composante à la fréquence de modulation  $f_0$ ,  $U_1$  l’amplitude des composantes à des fréquences  $f_1$  autres que  $f_0$  et  $U_c$  le fond DC constant.

Le démodulateur multiplie ce signal par un cosinus et un sinus de fréquence  $f_0$ , puis il moyenne les produits sur un temps  $T$ . Pour la composante  $X$ , cela donne :

$$\begin{aligned} X(t_0) &= \frac{1}{T} \int_{t_0-T}^{t_0} \cos(2\pi f_0 t) [U_0 \cos(2\pi f_0 t + \varphi_0) + U_1 \cos(2\pi f_1 t + \varphi_1) + U_c] dt \\ &= \frac{U_0 \cos \varphi_0}{2} \\ &+ \frac{1}{T} \frac{U_0}{8\pi f_0} [\sin(4\pi f_0 t_0 + \varphi_0) - \sin(4\pi f_0(t_0 - T) + \varphi_0)] \\ &+ \frac{1}{T} \frac{U_1}{4\pi(f_1 - f_0)} [\sin(2\pi(f_1 - f_0)t_0 + \varphi_0) - \sin(2\pi(f_1 - f_0)(t_0 - T) + \varphi_0)] \\ &+ \frac{1}{T} \frac{U_1}{4\pi(f_1 + f_0)} [\sin(2\pi(f_1 + f_0)t_0 + \varphi_1) - \sin(2\pi(f_1 + f_0)(t_0 - T) + \varphi_1)] \\ &+ \frac{1}{T} \frac{U_c}{2\pi f_0} [\sin(2\pi f_0 t_0) - \sin(2\pi f_0(t_0 - T))] \end{aligned} \quad (1.41)$$

## 1.2. Montage du dispositif expérimental

---

Quand le temps  $T$  est suffisamment long devant les périodes correspondant aux fréquences  $f_0$  et  $f_1 \pm f_0$ , les termes en  $1/T$  deviennent négligeables devant le premier, donc :

$$X(t_0) \sim \frac{U_0 \cos \varphi_0}{2}$$

De même nous obtenons pour la composante  $Y$  :

$$Y(t_0) \sim \frac{U_0 \sin \varphi_0}{2}$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} U_0(t_0) &= 2\sqrt{X^2(t_0) + Y^2(t_0)} \\ \varphi_0 &= \arctan \frac{Y(t_0)}{X(t_0)} \end{aligned}$$

La détection synchrone est capable de détecter des niveaux de signal/fond aussi faibles que  $10^{-6}$ . Pour une bonne précision il faut augmenter le gain AC (qui représente l'amplification globale du signal avant l'injection dans le démodulateur) au maximum sans que l'entrée soit saturée. Par exemple sur la photodiode de sonde, l'intensité incidente est représentée par un niveau de signal de fond de 40 mV. Le gain AC maximal qui est accepté est alors 26 dB. À 26 dB, la limite d'entrée est de 80 mV, et on observe à la détection synchrone un niveau de bruit de  $0,1\mu V$  environ. Le rapport bruit/fond est donc  $\sim 1,25 \cdot 10^{-6}$  ce qui est la limite de détection correspondant au Gain AC de 26 dB.

### Analyse par la double-modulation

Le faisceau de pompe fait passer une partie des électrons du niveau fondamental vers le niveau excité et réduit la différence de population entre ces deux niveaux, ce qui correspond à une diminution de l'absorption par l'échantillon (phénomène de "photo-blanchiment"). Vue par une faible sonde, cette diminution en absorption se traduit par une augmentation d'intensité transmise par l'échantillon. C'est cette différence infinitésimale de transmission que nous voulons mesurer.

La solution la plus simple est d'enregistrer deux spectres de transmission de la sonde, l'un avec la pompe éteinte (OFF) et l'autre avec la pompe allumée (ON). Il s'agit ensuite d'effectuer la différence de ces 2 spectres. Le problème est que la pompe, même étant très puissante, ne peut introduire que de très petites modifications ( $\Delta T/T \sim 10^{-6} - 10^{-4}$ ) de l'absorption de l'échantillon. De plus, sur une longue période de temps (une dizaine de minutes qui est le temps typique d'une acquisition de données) les intensités laser ne sont pas précisément constantes à chaque longueur d'onde ce qui génère des erreurs quand on fait la différence des deux spectres. Cette technique permet de mesurer des variations de l'ordre du pourcent, ce qui n'est pas suffisant pour notre expérience.

La deuxième technique, dite de simple modulation, consiste à moduler l'intensité de la pompe et détecter à cette même fréquence. En modulant l'intensité de pompe à une fréquence  $f_p$  à l'aide du courant circulant dans les diodes lasers, nous pouvons moduler la modification induite d'absorption de la sonde à cette même

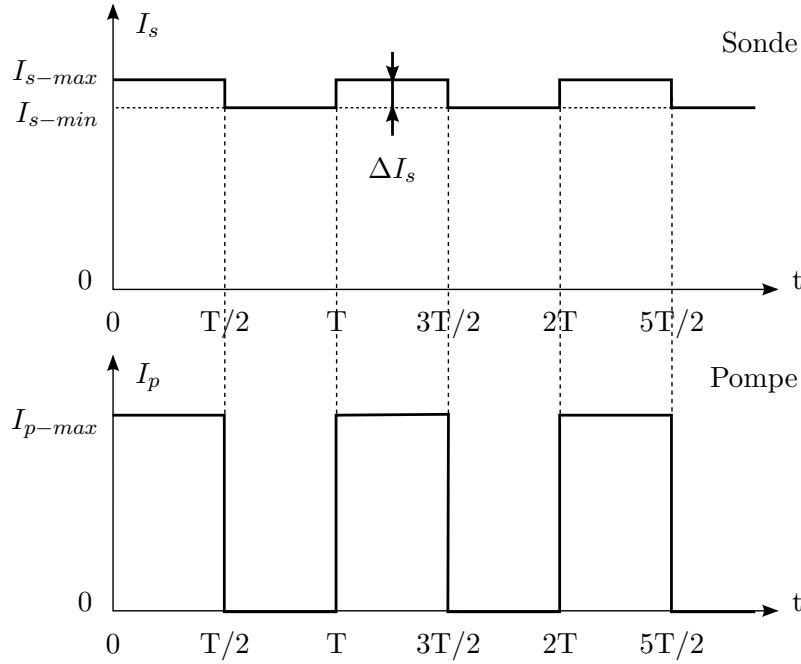


FIGURE 1.16 – La modulation de la pompe induit une petite modification en intensité transmise de la sonde.

fréquence. Cependant la pompe est diffusée, surtout au niveau de la surface de l'échantillon, et vue l'intensité élevée de la pompe, sa diffusion qui est aussi modulée à la fréquence  $f_p$  gêne la détection du signal nonlinéaire induit. On peut parfois minimiser ce problème en réduisant la diffusion de pompe sur la photodiode de sonde, grâce à un filtre dichroïque ou à un polariseur dont l'axe est perpendiculaire à la polarisation de la pompe (Configuration "Polarisations croisées"). Cependant, cela n'est pas possible dans notre montage : comme les longueurs d'onde de pompe et de sonde sont voisines, un filtre interférentiel ne peut être utilisé. Quant au polariseur, les règles de sélection des transitions dans les boîtes quantiques font que nous ne pouvons pas croiser les polarisations de pompe et de sonde - elles sont parallèles après avoir traversé l'échantillon.

Il faut alors trouver une solution qui permette d'éliminer cette diffusion de la pompe qui est modulée à la fréquence  $f_p$ . Notre solution consiste à moduler à la fois la pompe et la sonde et détecter à la fréquence somme. En première approximation, la modification d'absorption induite par la pompe et mesurée grâce à la sonde est proportionnelle à la fois à l'intensité de la pompe et à l'intensité de la sonde - la modification d'absorption est donc proportionnelle au produit des deux. Si celles-ci sont modulées aux fréquences  $f_s$  et  $f_p$ , leur produit aura une composante à la fréquence somme  $f_s + f_p$ <sup>9</sup>. C'est cette composante qui va être considérée.

**Principe :**

Notons  $I_{po}$  et  $I_{so}$  les intensités de pompe et de sonde juste avant l'échan-

9. et une autre composante à la fréquence différence  $|f_s - f_p|$ .

## 1.2. Montage du dispositif expérimental

tillon.  $I_{po}$  et  $I_{so}$  sont modulées en forme créneaux dont les premières harmoniques s'écrivent :

$$\begin{aligned} I_{po} &= I_{p-max} \cos(2\pi f_p t + \varphi_p) \\ I_{so} &= I_{s-max} \cos(2\pi f_s t + \varphi_s) \end{aligned} \quad (1.42)$$

Le taux d'absorption par l'échantillon, que l'on suppose petit devant 1, est linéaire en  $I_{po}$  (l'intensité de sonde étant supposée très petite devant celle de pompe) en première approximation :

$$A = A_0(1 - kI_{po} + o(I_{po})) \sim A_0(1 - kI_{po})$$

L'expression de  $k$  est obtenue en utilisant l'équation 1.40 :

$$k = \frac{1}{2I_s} \cdot \frac{(\Gamma_{hb}/2)^2}{(\omega - \omega_p)^2 + (\Gamma_{hb}/2)^2} \quad (1.43)$$

Ici  $k > 0$ , il s'agit de photo-blanchiment de l'échantillon par le faisceau de pompe. Dans d'autres cas,  $k$  peut être négatif.

Le taux de transmission correspondant :  $T = 1 - A = T_0 + kA_0I_{po}$  et donc  $\Delta T = T - T_0 = kA_0I_{po}$ .

Il faut aussi prendre en considération l'absorption parasite des optiques  $A_{par} = 1 - T_{par}$  et la réponse du système de détection  $R$ . Ces deux termes sont supposés constants, indépendants de l'intensité de pompe  $I_{po}$ .

Pour une intensité de pompe  $I_{po}$  quelconque, l'intensité  $I_{so}$  de sonde transmise par l'échantillon, et détectée par la photodiode de sonde, est donc :

$$I_s = I_{so}T_{par}T$$

Cette intensité est transformée en une tension par le système de détection (photodiode + préamplificateur + détection synchrone) :

$$\begin{aligned} V_s &= RI_{so}T_{par}T \\ &= RI_{s-max} \cos(2\pi f_s t + \varphi_s) T_{par} [1 - A_0 + kA_0I_{p-max} \cos(2\pi f_p t + \varphi_p)] \\ &= RI_{s-max} \cos(2\pi f_s t + \varphi_s) T_{par} (1 - A_0) \\ &\quad + \frac{1}{2} RI_{s-max} T_{par} kA_0 I_{p-max} \cos[2\pi(f_s + f_p)t + (\varphi_s + \varphi_p)] \\ &\quad + \frac{1}{2} RI_{s-max} T_{par} kA_0 I_{p-max} \cos[2\pi(f_s - f_p)t + (\varphi_s - \varphi_p)] \end{aligned} \quad (1.44)$$

Le premier terme oscille à la fréquence  $f_s$  ; le deuxième, à la fréquence somme  $f_s + f_p$  et le troisième, à la fréquence différence  $|f_s - f_p|$ , qui ne nous intéresse pas ici. Si l'on détecte la composante de fréquence somme  $f_s + f_p$ , le résultat obtenu est

$$V_{f_s+f_p} = \frac{1}{2} RkA_0T_{par}I_{s-max}I_{p-max}$$

Pour s'affranchir des variations de  $I_{s-max}$ , nous normalisons ce résultat par la composante  $V_{f_s}$  à la fréquence  $f_s$  de  $V_s$ . En remarquant que  $1 - A_0 = T_0$ ,  $V_{f_s}$  a pour expression :

$$V_{f_s} = RT_{par}T_0I_{s-max}$$

Le résultat normalisé est donc :

$$\frac{V_{f_s+f_p}}{V_{f_s}} = \frac{1}{2} \frac{kA_0 I_{p-max}}{1 - A_0}$$

En introduisant la variation de transmission  $\Delta T_0 = T(I_{po} = I_{p-max}) - T_0 = A_0 k I_{p-max}$  entre les deux états “pompe ON” ( $I_{po} = I_{p-max}$ ) et “pompe OFF” ( $I_{po} = 0$ ) on obtient :

$$\frac{V_{f_s+f_p}}{V_{f_s}} = \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T_0}$$

### **Mise en œuvre :**

Les intensités des deux lasers sont modulées par le courant. Le laser de sonde (ECL) est modulé à 106 kHz et le laser de pompe (DFB) à 160 kHz. Ces hautes fréquences sont choisies afin de minimiser le bruit électronique  $1/f$  et d’éviter la coïncidence entre la fréquence somme  $f_s + f_p$  et les harmoniques d’ordres supérieurs de  $f_s$  et  $f_p$ .

Les signaux de modulation ont la forme de créneaux TTL (0 - 5,4 V). Un additionneur de fréquence prend en entrée ces deux signaux et donne à sa sortie un signal TTL à la fréquence  $f_s + f_p$ . Ce dernier est fourni à la détection synchrone comme référence. L’additionneur a été spécialement conçu, fabriqué et ajusté par l’équipe électronique du laboratoire (Anne Denis et David Darson) en fonction des caractéristiques de modulation des lasers, la réponse temporelle des photodiodes et les exigences de l’entrée de référence (REF) de la détection synchrone. Les photodiodes imposent des fréquences inférieures à quelques centaines de kHz et la détection synchrone n’accepte pas un signal TTL dont le front montant (ou le front descendant) est trop bruité (20 ns pour une période de  $\sim 3,8 \mu s$ ). Si toutes ces conditions ne sont pas remplies, il s’avère impossible de déclencher la détection synchrone.

### **1.2.4 Acquisition**

#### **Recherche du signal**

Au début de cette thèse, nous n’avions pas d’échantillon de référence et ne savions pas précisément quelle configuration expérimentale (quelle intensité de pompe et de sonde, quelle fréquence de modulation, quelle température etc.) est favorable à la recherche du signal. En plus, le désaccord accidentel du laser de sonde ECL avec la consigne n’a pas facilité la tâche. Après avoir résolu cette défaillance du laser et trouver un signal pompe-sonde avec les nanotubes de carbone – les premiers échantillons de référence – nous avons mise en place une procédure pratique, lourde au début mais qui s’allège au cours du temps tout en restant délicate, qui est la suivante :

- Sortir le doigt froid de son bouclier thermique.
- Coller l’échantillon de diaphragmes avec de la laque argent sur le porte-échantillon (l’extrémité du doigt froid du cryostat). Remettre le doigt froid dans son bouclier thermique.

## 1.2. Montage du dispositif expérimental

---

- Superposer les faisceaux pompe et sonde avec le laser He-Ne à travers un diaphragme (celui de côté  $10\text{ }\mu\text{m}$  pour une bonne précision).
- Resortir le doigt froid. Décoller l'échantillon de diaphragmes et coller l'échantillon (boîtes quantiques, nanotubes de carbone). Remettre le doigt froid.
- Pomper le cryostat. Lorsque la pression descend en dessous de  $10^{-3}$  mbar, commencer la mise à froid.
- Chercher le signal.

Le système de détection est mis en place : l'amplificateur à détection synchrone est déclenché par le signal de référence à la fréquence somme  $f_s + f_p$ . Les niveaux de sensibilité et de gain AC sont ajustés. Pour chercher le signal nonlinéaire, il s'agit de déplacer très finement l'échantillon, ce qui déplace le point de superposition des faisceaux sonde et pompe en profondeur et à la surface de l'échantillon, afin d'optimiser le signal pompe-sonde détecté par la détection synchrone à la fréquence somme. Le signal pompe-sonde est observé comme un signal élevé (quelques  $\mu\text{V}$ ) qui sort du niveau de bruit (environ  $0,5\text{ }\mu\text{V}$  pour un gain AC de 26 dB).

La recherche du signal est parfois délicate, à cause de la faible épaisseur de la couche active et de la disposition inhomogène des objets (boîtes quantiques ou nanotubes de carbone) sur la surface. Il faut alors chercher à plusieurs endroits de la surface et sonder minutieusement l'échantillon en direction de son épaisseur.

### Pilotage

Le pilotage des lasers, de l'amplificateur optique et de la détection synchrone, ainsi que l'acquisition de données s'effectuent à distance via des câbles GPIB. Nos programmes de pilotage sont écrits sous Labwindows/CVI. Nous avons développé trois programmes :

*Pilotage DS et LR* : c'est le programme principal, qui permet d'enregistrer le spectre d'absorption saturée. En fonction de la longueur d'onde du laser de sonde, sont enregistrées la longueur d'onde, la transmission de la sonde  $R_{\text{ref}}$ , la composante  $X$ , l'amplitude  $R$  et la phase  $\theta$  du signal pompe-sonde. Nous pouvons choisir de normaliser (valeur par défaut) ou non  $X$  et  $R$  par  $R_{\text{ref}}$ . Par souci de précision,  $X$  et  $R$  sont multipliés par  $10^6$  pour l'affichage graphique.

*Claire-Constance* : permet de surveiller le niveau des signaux au cours du temps. Ce programme est utile pour vérifier la stabilité mécanique et optique du système.

*Apollon* : spectres de transmission de pompe ( $I_p$ ) et de sonde ( $I_s$ ) en fonction de la puissance de pompe ( $P_p$ ).

### Exemple de spectre

La figure 1.17 montre l'interface de commande du programme de pilotage principal ainsi qu'un exemple de spectre. Différents modules de commandes permettent de contrôler les paramètres des lasers (la longueur d'onde, la puissance, la fréquence de modulation), ainsi que les paramètres de la détection synchrone. Le domaine du scan  $[\lambda_{\text{min}}, \lambda_{\text{max}}]$  et le pas du scan peuvent être choisis. Une moyenne sur plusieurs

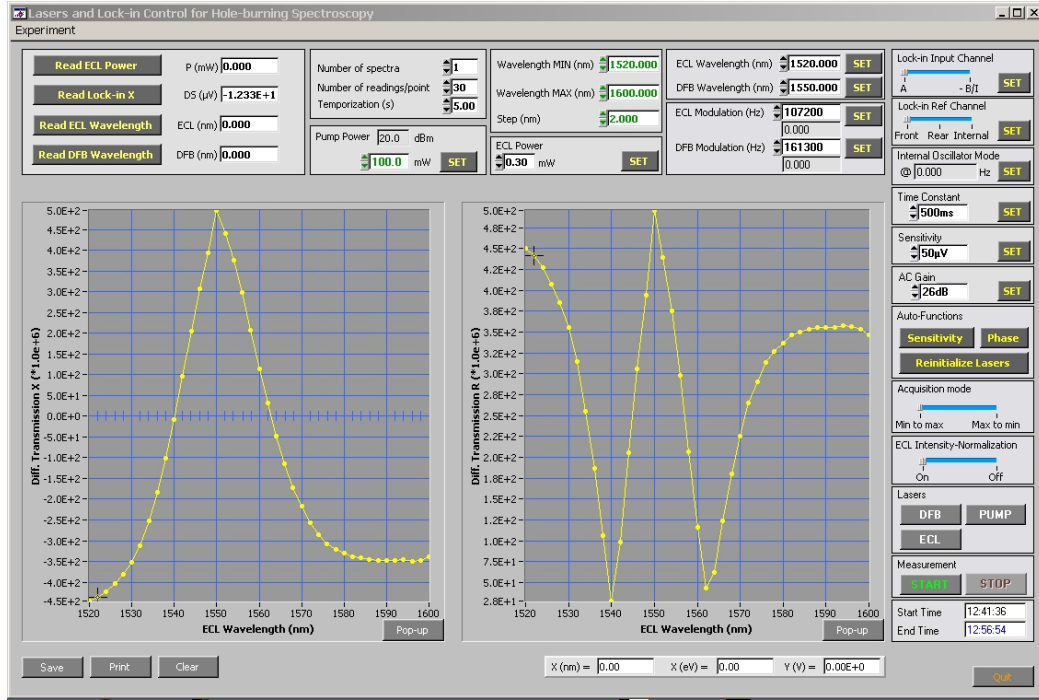


FIGURE 1.17 – Interface de commande du programme de pilotage et exemple de spectre obtenu. Dans la fenêtre de gauche est tracée la composante  $X$  du signal nonlinéaire, et dans celle de droite son amplitude  $R$ .

lectures (environ 10 lectures/point - inutile au-delà) permet d'améliorer le rapport signal/bruit.

Avec la détection synchrone, nous pouvons enregistrer l'amplitude  $R$ , la phase  $\theta$ , les composantes  $X = R \cos \theta$  et  $Y = R \sin \theta$  de la composante du signal à une fréquence donnée. Les signaux  $X$  et  $R$  sont de  $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ . Quand nous effectuons un spectre d'absorption saturée, nous affichons généralement la composante  $X$ . Ce choix a pour but de distinguer, en fonction du signe de  $X$ , les deux régimes possibles : la photo-absorption et le photo-blanchiment. En effet, l'origine des phases  $\theta$  est fixée par le signal de pompe. Ainsi, un signal *positif*, en phase avec le signal de pompe, est un signal de *photo-blanchiment* (la transmission augmente avec le pompage) et inversement, un signal *négatif*, en opposition de phase avec le signal de pompe, provient de la photo-absorption (la transmission diminue avec le pompage). On remarquera sur la figure 1.17 qu'un changement de signe du signal, signature de passage d'une situation à l'autre, est aisément détectable en considérant l'aspect de l'amplitude du signal nonlinéaire détecté (panneau droit de la figure 1.17).

### 1.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le formalisme sur lequel est basé notre dispositif expérimental. Nous avons ainsi pu montrer qu'une expérience de type pompe-sonde dans le domaine spectral permettait d'extraire des informations sur

l'élargissement homogène d'un nano-objet unique d'un spectre d'absorption d'un ensemble de nano-objets. Ce type d'expérience va nous permettre d'étudier les mécanismes physiques menant à la perte de cohérence dans deux systèmes nanométriques particuliers, les boîtes quantiques de semiconducteurs GaN/AlN et les nanotubes de carbone. Ces deux systèmes seront considérés successivement dans les chapitres suivants. Nous avons décrit la construction du montage optique dont la conception et la réalisation concrète ont représenté une grande partie du travail effectué au cours de cette thèse. Le montage est composé de trois blocs principaux, l'excitation des systèmes étudiés, l'acheminement des faisceaux lumineux et l'analyse des signaux pertinents. Nous soulignons l'importance :

- des caractéristiques et de la caractérisation de chaque composante.
- de l'optimisation de la performance de chaque composante.
- des études exhaustives en fonction de chaque paramètre (puissance, température, polarisation en l'occurrence).
- de la nécessité d'essayer différentes configurations avant de parvenir à une solution optimale.
- de la reproductivité d'un résultat.

Une fois que ce montage est opérationnel, nous commençons à étudier les boîtes quantiques et des nanotubes de carbone qui absorbent à la longueur d'onde du laser d'excitation  $1,55 \mu\text{m}$ , études décrites dans la suite de ce mémoire.

## Bibliographie

- [1.1] A. Hartschuh, H. Pedrosa, L. Novotny, and T. Krauss, "Simultaneous fluorescence and Raman scattering from single carbon nanotubes," *Science*, vol. 301, p. 1354, 2003. [15](#), [16](#)
- [1.2] F. Wang, G. Dukovic, E. Knoesel, L. Brus, and T. Heinz, "Observation of rapid Auger recombination in optically excited semiconducting carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 70, p. 241403, 2004. [15](#), [133](#)
- [1.3] Y. Ma, L. Valkunas, S. Dexheimer, S. Bachilo, and G. Fleming, "Femtosecond spectroscopy of optical excitations in single-walled carbon nanotubes : Evidence for exciton-exciton annihilation," *Physical Review Letters*, vol. 94, p. 157402, 2005. [15](#), [133](#)
- [1.4] S. Berger, C. Voisin, G. Cassaboïs, C. Delalande, P. Roussignol, and X. Marie, "Temperature Dependence of Exciton Recombination in Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes," *Nano Letters*, vol. 7, p. 398, 2007. [15](#)
- [1.5] A. Högele, C. Galland, M. Winger, and A. Imamoglu, "Photon antibunching in the photoluminescence spectra of a single carbon nanotube," *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 217401, 2008. [15](#)
- [1.6] A. Maruani, J. Oudar, E. Batifol, and D. Chemla, "Nonlinear spectroscopy of biexcitons in CuCl by resonant coherent scattering," *Physical Review Letters*, vol. 41, pp. 1372–1375, 1978. [15](#)
- [1.7] E. Hahn, "Spin echoes," *Physical Review*, vol. 80, p. 580, 1950. [15](#)



- [1.8] Y. Shen, “The principles of nonlinear optics,” 1984. 16
- [1.9] C. Klingshirn, *Semiconductor optics*. Springer Verlag, 2005. 16, 87
- [1.10] R. Jain and R. Lind, “Degenerate four-wave mixing in semiconductor-doped glasses,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 73, pp. 647–653, 1983. 16
- [1.11] P. Becker, H. Fragnito, C. Cruz, R. Fork, J. Cunningham, J. Henry, and C. Shank, “Femtosecond photon echoes from band-to-band transitions in GaAs,” *Physical Review Letters*, vol. 61, pp. 1647–1649, 1988. 16
- [1.12] D. Miller, D. Chemla, D. Eilenberger, P. Smith, A. Gossard, and W. Wiegmann, “Degenerate four-wave mixing in room-temperature GaAs/GaAlAs multiple quantum well structures,” *Applied Physics Letters*, vol. 42, p. 925, 1983. 16
- [1.13] L. Schultheis, M. Sturge, and J. Hegarty, “Photon echoes from two-dimensional excitons in GaAs-AlGaAs quantum wells,” *Applied Physics Letters*, vol. 47, p. 995, 1985. 16
- [1.14] M. Webb, S. Cundiff, and D. Steel, “Observation of time-resolved picosecond stimulated photon echoes and free polarization decay in GaAs/AlGaAs multiple quantum wells,” *Physical Review Letters*, vol. 66, pp. 934–937, 1991. 16
- [1.15] D. Kim, J. Shah, T. Damen, W. Schäfer, F. Jahnke, S. Schmitt-Rink, and K. Köhler, “Unusually slow temporal evolution of femtosecond four-wave-mixing signals in intrinsic GaAs quantum wells : Direct evidence for the dominance of interaction effects,” *Physical Review Letters*, vol. 69, pp. 2725–2728, 1992. 16
- [1.16] T. Saiki, M. Kuwata-Gonokami, T. Matsusue, and H. Sakaki, “Photon echo induced by two-exciton coherence in a GaAs quantum well,” *Physical Review B*, vol. 49, pp. 7817–7820, 1994. 16
- [1.17] G. Bongiovanni, A. Mura, F. Quochi, S. Gürtler, J. Staehli, F. Tassone, R. Stanley, U. Oesterle, and R. Houdré, “Coherent exciton-photon dynamics in semiconductor microcavities : The influence of inhomogeneous broadening,” *Physical Review B*, vol. 55, pp. 7084–7090, 1997. 16
- [1.18] A. Huynh, J. Tignon, O. Larsson, P. Roussignol, C. Delalande, R. André, and R. Romestain, “Polariton parametric amplifier pump dynamics in the coherent regime,” *Physical Review Letters*, vol. 90, p. 106401, 2003. 16
- [1.19] R. Schoenlein, D. Mittleman, J. Shiang, A. Alivisatos, and C. Shank, “Investigation of femtosecond electronic dephasing in CdSe nanocrystals using quantum-beat-suppressed photon echoes,” *Physical Review Letters*, vol. 70, pp. 1014–1017, 1993. 16
- [1.20] T. Krauss and F. Wise, “Coherent acoustic phonons in a semiconductor quantum dot,” *Physical Review Letters*, vol. 79, pp. 5102–5105, 1997. 16
- [1.21] P. Borri, W. Langbein, J. Hvam, F. Heinrichsdorff, M. Mao, and D. Bimberg, “Time-resolved four-wave mixing in InAs/InGaAs quantum-dot amplifiers under electrical injection,” *Applied Physics Letters*, vol. 76, p. 1380, 2000. 16

- 
- [1.22] D. Birkedal, K. Leosson, and J. Hvam, “Long lived coherence in self-assembled quantum dots,” *Physical Review Letters*, vol. 87, p. 227401, 2001. 16
- [1.23] M. Ikezawa and Y. Masumoto, “Ultrannarrow homogeneous broadening of confined excitons in quantum dots : Effect of the surrounding matrix,” *Physical review B*, vol. 61, pp. 12662–12665, 2000. 16
- [1.24] M. Salvador, M. Hines, and G. Scholes, “Exciton–bath coupling and inhomogeneous broadening in the optical spectroscopy of semiconductor quantum dots,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, p. 9380, 2003. 16
- [1.25] M. Graham, Y. Ma, and G. Fleming, “Femtosecond Photon Echo Spectroscopy of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes,” *Nano Lett*, vol. 8, pp. 3936–3941, 2008. 16, 28
- [1.26] H. Kim, T. Sheps, P. Collins, and E. Potma, “Nonlinear optical imaging of individual carbon nanotubes with four-wave-mixing microscopy,” *Nano letters*, vol. 9, pp. 2991–2995, 2009. 16
- [1.27] P. Becker, H. Fragnito, J. Bigot, C. Brito Cruz, R. Fork, and C. Shank, “Femtosecond photon echoes from molecules in solution,” *Physical Review Letters*, vol. 63, pp. 505–507, 1989. 16
- [1.28] K. Matsuda, K. Ikeda, T. Saiki, H. Tsuchiya, H. Saito, and K. Nishi, “Homogeneous linewidth broadening in a  $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}/\text{GaAs}$  single quantum dot at room temperature investigated using a highly sensitive near-field scanning optical microscope,” *Physical Review B*, vol. 63, p. 121304, 2001. 16
- [1.29] J. Gérard, J. Génin, J. Lefebvre, J. Moison, N. Lebouché, and F. Barthe, “Optical investigation of the self-organized growth of  $\text{InAs}/\text{GaAs}$  quantum boxes,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 150, pp. 351–356, 1995. 16
- [1.30] K. Asaoka, Y. Ohno, S. Kishimoto, and T. Mizutani, “Microscopic photoluminescence study of  $\text{InAs}$  single quantum dots grown on (100)  $\text{GaAs}$ ,” *Jpn. J. Appl. Phys*, vol. 38, p. 546, 1998. 16
- [1.31] D. Gammon, E. Snow, B. Shanabrook, D. Katzer, and D. Park, “Fine structure splitting in the optical spectra of single  $\text{GaAs}$  quantum dots,” *Physical Review Letters*, vol. 76, pp. 3005–3008, 1996. 16
- [1.32] C. Kammerer, G. Cassabo, C. Voisin, C. Delalande, P. Roussignol, and J. Gérard, “Photoluminescence up-conversion in single self-assembled  $\text{InAs}/\text{GaAs}$  quantum dots,” *Physical Review Letters*, vol. 87, p. 207401, 2001. 16
- [1.33] W. Moerner and L. Kador, “Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid,” *Physical Review Letters*, vol. 62, pp. 2535–2538, 1989. 16
- [1.34] S. Kühn, C. Hettich, C. Schmitt, J.-P. Poizat, and V. Sandoghdar, “Diamond colour centres as a nanoscopic light source for scanning near-field optical microscopy,” *Journal of Microscopy*, vol. 202, pp. 2–6, 2001. 16

- [1.35] C. Kammerer, G. Cassabois, C. Voisin, M. Perrin, C. Delalande, P. Roussignol, and J. Gérard, “Interferometric correlation spectroscopy in single quantum dots,” *Applied Physics Letters*, vol. 81, p. 2737, 2002. 16, 87, 88
- [1.36] J. Lefebvre, J. Fraser, P. Finnie, and Y. Homma, “Photoluminescence from an individual single-walled carbon nanotube,” *Physical Review B*, vol. 69, p. 75403, 2004. 16
- [1.37] L. Besombes, K. Kheng, L. Marsal, and H. Mariette, “Acoustic phonon broadening mechanism in single quantum dot emission,” *Physical Review B*, vol. 63, p. 155307, 2001. 16, 30, 86
- [1.38] I. Favero, G. Cassabois, R. Ferreira, D. Darson, C. Voisin, J. Tignon, C. Delalande, G. Bastard, P. Roussignol, and J. Gérard, “Acoustic phonon sidebands in the emission line of single InAs/GaAs quantum dots,” *Physical Review B*, vol. 68, p. 233301, 2003. 16, 30, 86
- [1.39] A. Berthelot, I. Favero, G. Cassabois, C. Voisin, C. Delalande, P. Roussignol, R. Ferreira, and J. Gérard, “Unconventional motional narrowing in the optical spectrum of a semiconductor quantum dot,” *Nature Physics*, vol. 2, pp. 759–764, 2006. 16, 30, 78, 79
- [1.40] I. Favero, A. Berthelot, G. Cassabois, C. Voisin, C. Delalande, P. Roussignol, R. Ferreira, and J. Gérard, “Temperature dependence of the zero-phonon linewidth in quantum dots : An effect of the fluctuating environment,” *Physical Review B*, vol. 75, p. 73308, 2007. 16, 30, 78
- [1.41] M. Levenson and A. Schawlow, “Hyperfine interactions in molecular iodine,” *Physical Review A*, vol. 6, pp. 10–20, 1972. 17
- [1.42] L. Bloomfield, H. Gerhardt, T. Hansch, and S. Rand, “Nonlinear UV-laser spectroscopy of the 2 3S-5 3P transition in 3He and 4He,” *Optics Communications*, vol. 42, pp. 247–250, 1982. 17
- [1.43] M. Sorem and A. Schawlow, “Saturation spectroscopy in molecular iodine by intermodulated fluorescence,” *Optics Communications*, vol. 5, pp. 148–151, 1972. 17
- [1.44] R. Lowe, H. Gerhardt, W. Dillenschneider, R. Curl Jr, and F. Tittel, “Intermodulated fluorescence spectroscopy of BO using a stabilized dye laser,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 70, p. 42, 1979. 17
- [1.45] F. Foth *et al.*, “Hyperfine Structure of the R (98), 58-1 Line of  $^{127}\text{I}_2$  at 514.5 nm,” *Chemical Physics Letters*, vol. 65, pp. 347–352, 1979. 17
- [1.46] P. Roussignol, D. Ricard, C. Flytzanis, and N. Neuroth, “Phonon broadening and spectral hole burning in very small semiconductor particles,” *Physical Review Letters*, vol. 62, pp. 312–315, 1989. 17
- [1.47] P. Palinginis and H. Wang, “High-resolution spectral hole burning in CdSe/ZnS core/shell nanocrystals,” *Applied Physics Letters*, vol. 78, p. 1541, 2001. 17
- [1.48] P. Palinginis, S. Tavenner, M. Lonergan, and H. Wang, “Spectral hole burning and zero phonon linewidth in semiconductor nanocrystals,” *Physical Review B*, vol. 67, p. 201307, 2003. 17

- [1.49] Z. Wang, K. Reimann, M. Woerner, T. Elsaesser, D. Hofstetter, E. Baumann, F. Giorgetta, H. Wu, W. Schaff, and L. Eastman, “Ultrafast hole burning in intersubband absorption lines of GaN/ AlN superlattices,” *Applied Physics Letters*, vol. 89, p. 151103, 2006. [17](#)
- [1.50] J. Berry, M. Stevens, R. Mirin, and K. Silverman, “High-resolution spectral hole burning in InGaAs-GaAs quantum dots,” *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 061114, 2006. [17](#)
- [1.51] W. Demtröder, *Laser spectroscopy : basic concepts and instrumentation*. Springer Verlag, 2003. [19](#)
- [1.52] C. Fabre, *Atomes et lumière - Interaction matière rayonnement*. Cours du DEA de Physique Quantique, 2003. [20](#), [29](#)
- [1.53] A. Yariv, *Quantum Electronics*. Wiley, 1975. [20](#)
- [1.54] A. Aspect, C. Fabre, and G. Grynberg, *Optique quantique 1 : Lasers*. Cours de Physique de l’Ecole Polytechnique, 2005. [20](#)
- [1.55] M. Tchernycheva, *Physique des transitions intersousbandes des hétérostructures de GaN/AlN pour l’optoélectronique à  $\lambda = 1,3\text{--}1,55$  micron*. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud 11, Orsay, 2005. [27](#)
- [1.56] F. Wang, G. Dukovic, L. Brus, and T. Heinz, “The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons,” *Science*, vol. 308, p. 838, 2005. [27](#), [97](#), [112](#)
- [1.57] J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M. Strano, C. Thomsen, and C. Lienau, “Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence,” *Physical Review B*, vol. 72, p. 241402, 2005. [27](#), [112](#)
- [1.58] S. Schmitt-Rink, D. Chemla, and D. Miller, “Theory of transient excitonic optical nonlinearities in semiconductor quantum-well structures,” *Physical Review B*, vol. 32, pp. 6601–6609, 1985. [12](#), [27](#), [127](#), [128](#)
- [1.59] L. Nevou, J. Mangeney, M. Tchernycheva, F. Julien, F. Guillot, and E. Monroy, “Ultrafast relaxation and optical saturation of intraband absorption of GaN/AlN quantum dots,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, p. 132104, 2009. [9](#), [28](#), [29](#), [71](#), [85](#)
- [1.60] Y. Ma, M. Graham, G. Fleming, A. Green, and M. Hersam, “Ultrafast exciton dephasing in semiconducting single-walled carbon nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 217402, 2008. [28](#), [142](#)
- [1.61] G. Chartier, *Introduction to optics*. 2005. [36](#)
- [1.62] D.-T. Nguyen, W. Wüster, P. Roussignol, C. Voisin, G. Cassaboïs, M. Tchernycheva, F. Julien, F. Guillot, and E. Monroy, “Homogeneous linewidth of the intraband transition at  $1.55\text{ }\mu\text{m}$  in GaN/AlN quantum dots,” *Applied Physics Letters*, vol. 97, p. 061903, 2010. [37](#)



## Chapitre 2

# Relaxation électronique intrabande 0D

Dans ce chapitre je vais présenter la première mesure de la largeur homogène de la transition intrabande  $s - p_z$  de boîtes quantiques GaN/AlN. Dans la première section 2.1 nous exposerons les propriétés générales des semiconducteurs à base de nitrures. Dans les deux sections suivantes nous parlerons des boîtes quantiques GaN/AlN, de la fabrication, des propriétés électroniques et optiques. Dans la quatrième et dernière section 2.4, nous présenterons nos mesures, en particulier les variations de la largeur homogène en fonction de la température et de l'intensité de saturation. Nous discuterons les mécanismes régissant les relaxations de population et de la cohérence dans ce système.

### 2.1 Généralités sur les nitrures

Les boîtes quantiques GaN/AlN sont des nanostructures dites zérodimensionnelles composées de nitrures. Les propriétés optoélectroniques de ces boîtes quantiques sont déterminées par celles des nitrures, modifiées par le confinement spatial.

#### 2.1.1 Épitaxie par jets moléculaires

L'élaboration de nanostructures telles que des puits et des boîtes quantiques à base de nitrures nécessite la croissance de couches très fines, avec un contrôle d'épaisseur à la monocouche atomique près. Nos échantillons de boîtes quantiques sont fabriqués par la technique d'épitaxie par jets moléculaires, dans le mode de croissance auto-organisée dit Stranski-Krastanow.

En général, il existe deux techniques de croissance : épitaxie en phase vapeur par précurseurs organométalliques (MOCVD pour “Metal-Organic Chemical Vapor Deposition”) et épitaxie par jets moléculaires (MBE pour “Molecular Beams Epitaxy”). Dans la croissance MOCVD, les éléments métalliques Ga, Al, In sont apportés par des molécules organométalliques (telles que le triméthylgallium, triméthylaluminium et triméthylindium) et l'azote par l'ammoniac. Pour la fabrication des dispositifs bipolaires comme des LED bleu-violet, le dopage  $p$  est réalisé en utili-

sant le magnésium activé par irradiation électronique ou recuit thermique [2.1, 2.2]. Grâce à sa rapidité, la technique MOCVD est couramment utilisée dans la fabrication de dispositifs opto-électroniques commerciaux.

La technique MBE est utilisée quand il y a la nécessité d'élaborer des couches ultra-fines d'épaisseur sub-nanométrique, à la monocouche atomique près comme dans le cas des boîtes quantiques GaN/AlN. Cette technique consiste à faire croître les matériaux voulus dans une enceinte sous ultravide par l'interaction d'un flux gazeux d'atomes ou de molécules avec la surface de l'échantillon. Les éléments métaux Ga, Al, In sont fournis par des cellules à effusion et l'azote est apporté soit par craquage de l'ammoniac, soit par une cellule à plasma radiofréquence. La cinétique de croissance est contrôlée par la température des cellules à effusion (qui détermine les flux) et la température du substrat (qui gouverne les interactions en surface). La vitesse de croissance en MBE est faible, de  $0,1 - 1 \mu\text{m/h}$ , ce qui est pénalisant si l'on veut produire en grande quantité mais au contraire, un avantage si l'on veut contrôler précisément l'épaisseur des couches épitaxiées. Un point fort de la technique MBE est la possibilité de contrôler in situ pendant la croissance la morphologie de la surface de l'échantillon par diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante RHEED (pour "Reflection High Energy Electron Diffraction"). Ces trois caractéristiques de la MBE, que sont la possibilité de couper presque instantanément les flux, la faible vitesse de croissance et le contrôle in situ de la morphologie par RHEED, permettent d'obtenir des nanostructures multicouches de bonne qualité cristalline, l'épaisseur de chaque couche étant contrôlée à la monocouche atomique près.

Une difficulté de la croissance des nitures a été de trouver un substrat adapté en maille. Les substrats les plus souvent utilisés sont le saphir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (désaccord de maille avec GaN de 14%), le carbure de silicium SiC (désaccord de maille 3,4%) et le Si(111) (désaccord de maille -17%). À cause de ces importants désaccords de maille et de la différence des coefficients de dilatation thermique, les couches épitaxiées présentent une forte densité de dislocations lors du refroidissement de l'échantillon, de la température de croissance à la température ambiante. Les échantillons étudiés dans cette thèse ont été fabriqués par MBE sur des substrats AlN-sur-saphir. La couche tampon AlN du substrat, fabriquée par MOCVD dans des conditions particulières, a pour but d'accommoder le désaccord de maille entre saphir et nitrides et réduire ainsi le nombre de dislocations. [2.3–2.5].

### 2.1.2 Propriétés structurales

#### Structure cristalline

La figure 2.1 illustre la structure cristalline des nitures et le réseau de Bravais correspondant, avec les paramètres de maille usuels. Les nitrides peuvent cristalliser dans la phase wurtzite (réseau hexagonal avec un empilement ABAB) ou blende de zinc (réseau cubique). Les échantillons étudiés pendant cette thèse sont tous en phase wurtzite. Nous allons donc nous concentrer sur celle-ci. Les atomes métalliques (Ga, Al ou In) et les atomes d'azote forment deux sous-réseaux hexagonaux compacts, décalés l'un par rapport à l'autre dans la direction  $[0001]$  qui correspond

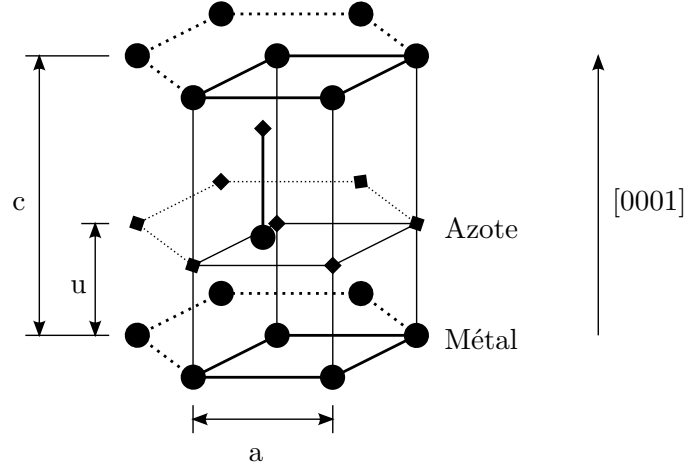


FIGURE 2.1 – Structure wurtzite et la maille élémentaire.

à l'axe de croissance de l'échantillon. Ce décalage est, dans une structure wurtzite idéale, de  $u = 3c/8$ , et le rapport  $c/a = \sqrt{8/3} \sim 1,633$ . En réalité,  $u$  et  $c/a$  sont légèrement différents de ces valeurs. Des paramètres de mailles des nitrures sont récapitulés dans le tableau 2.1 [2.6].

Paramètre	GaN	AlN
$a$ (Å)	3,189	3,112
$c$ (Å)	5,185	4,982
$c/a$	1,626	1,601
$u/c$	0,377	0,382

TABLE 2.1 – Paramètres de maille du GaN et de l'AlN.

## Polarité

En se référant à la figure 2.1, les nitrures peuvent croître suivant la direction  $[0001]$  (la direction de la liaison métal–azote) ou  $[000\bar{1}]$  (azote–métal). Dans le premier cas, la structure est dite de *polarité métal*, dans le deuxième cas elle est dite de *polarité azote*. La polarité de la structure a des conséquences sur la morphologie et la stabilité de la surface [2.7–2.10], ce qui n'est pas étudié dans le cadre de cette thèse. Nos échantillons sont de polarité *métal*, ce qui explique l'orientation de la polarisation spontanée comme l'on verra dans la suite.

### 2.1.3 Propriétés opto-électroniques

#### Structure de bande

Les diagrammes de bande dans des nitrures ont été calculés par différents auteurs [2.11–2.15]. La figure 2.2 présente la structure de bande de GaN et AlN



calculée par Christensen et Gorczyca en utilisant la méthode de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation).

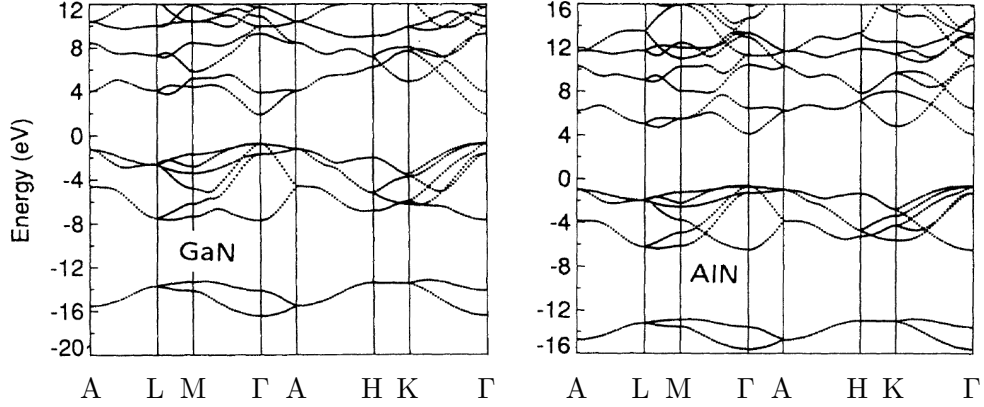


FIGURE 2.2 – Diagrammes de bande de GaN, AlN en phase wurtzite [2.16].

GaN et AlN en phase wurtzite sont des semiconducteurs à gap direct, le gap se trouve au centre  $\Gamma$  ( $\vec{k} = \vec{0}$ ) de la première zone de Brillouin. Au voisinage de  $\Gamma$ , la bande de valence est a priori triplement dégénérée. Cette dégénérescence est levée par le couplage spin-orbite et par le champ cristallin (voir figure 2.3). Les levées de dégénérescence sont  $\Delta_{cr} \sim 10$  meV et  $\Delta_{so} \sim 17$  meV [2.6].

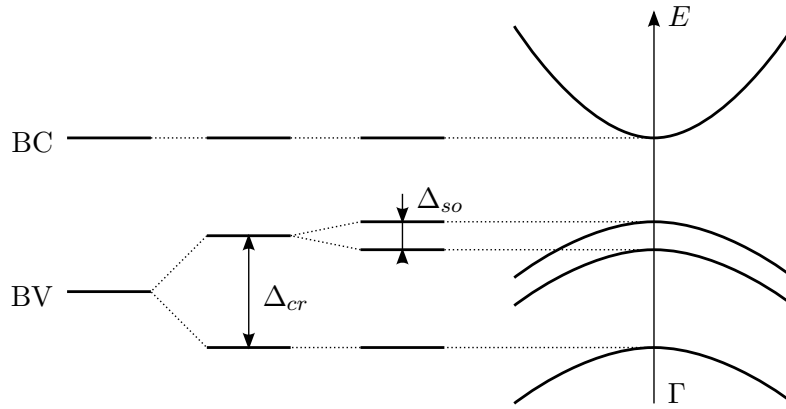


FIGURE 2.3 – Levée de dégénérescence par le champ cristallin ( $\Delta_{cr}$ ) et par le couplage spin-orbite ( $\Delta_{so}$ ).

### Bandes interdites

Les gaps directs d'AlN et de GaN correspondent à des longueurs d'onde du proche UV. À 300 K, le gap de GaN est de 3,39 eV (366 nm) et celui de AlN est de 6,2 eV (200 nm). La grande valeur des gaps directs d'AlN et de GaN est à l'origine de l'utilisation de ces semiconducteurs dans des dispositifs fonctionnant dans le proche UV jusqu'au bleu-vert [2.2, 2.17–2.19].

## 2.1. Généralités sur les nitrures

Paramètre	GaN	AlN
$E_g$ (eV) à $T = 0$ K	3,51	6,25
$E_g$ (eV) à $T = 300$ K	3,39	6,2
$\alpha$ (meV/K)	0,909	1,799
$\beta$ (K)	830	1462

TABLE 2.2 – Énergies de gap et des coefficients de Varshni de GaN, AlN en phase wurtzite [2.6].

L'énergie de gap dépend de la température  $T$  selon la loi de Varshni :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (2.1)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des coefficients dits de Varshni. Le tableau 2.2 récapitule les énergies de gap et les coefficients de Varshni pour GaN et AlN en phase wurtzite.

### Constante diélectrique et indice de réfraction

À cause de l'anisotropie, les nitrures en phase wurtzite sont biréfringents. Les constantes diélectriques  $\varepsilon^{\parallel}$  parallèle et  $\varepsilon^{\perp}$  perpendiculaire à l'axe  $c$  sont différentes de quelques pourcents. Le tableau 2.3 présente des valeurs expérimentales de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique de GaN et AlN [2.20–2.26]. Nous constatons une différence d'un facteur 2 entre les valeurs statiques ( $\varepsilon_0^{\parallel}$  et  $\varepsilon_0^{\perp}$ ) et à hautes fréquences ( $\varepsilon_{\infty}^{\parallel}$  et  $\varepsilon_{\infty}^{\perp}$ ). La valeur de l'indice à 1,55  $\mu\text{m}$  est déduite de la limite haute fréquence de la constante diélectrique.

Matériau	$n$ @1,55 $\mu\text{m}$	$\varepsilon_{\infty}^{\parallel}$	$\varepsilon_{\infty}^{\perp}$	$\varepsilon_0^{\parallel}$	$\varepsilon_0^{\perp}$
GaN	2,3–2,335	5,61	5,18	10,4	9,5
AlN	2,03–2,3	4,27	4,13	8,5	

TABLE 2.3 – Indices de réfraction et constantes diélectriques de GaN et AlN.

### 2.1.4 Polarisation

Une caractéristique importante des nitrures en phase wurtzite est l'existence d'une intense polarisation interne. Cette polarisation a deux contributions.

La première,  $\vec{P}^{sp}$ , provient de l'absence de centre d'inversion et du caractère ionique de la liaison métal–azote. Dans la maille élémentaire d'une structure wurtzite idéale, les barycentres des charges positives (ions de métal) et des charges négatives (ions d'azote) sont décalés l'un par rapport à l'autre de

$$\overrightarrow{C_{metal}C_{azote}} = \frac{\vec{c}}{8} \quad (2.2)$$

Il y a donc formation d'un micro-dipôle électrique orienté suivant la direction  $[000\bar{1}]$  dans chaque maille, ce qui entraîne l'apparition d'une *polarisation spontanée* macroscopique [2.27].

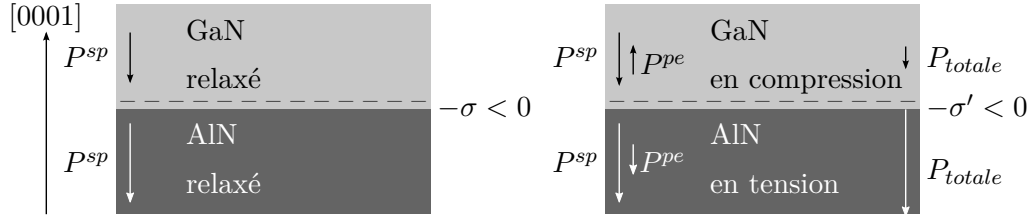


FIGURE 2.4 – Polarisation spontanée et polarisation piézoélectrique de GaN et AlN. À gauche : GaN et AlN sont tous les deux relaxés et la contribution piézoélectrique est nulle. À droite : GaN est en compression et AlN en tension. La contribution piézoélectrique est anti-parallèle à la polarisation spontanée dans GaN, et est, par contre, parallèle à la polarisation spontanée dans AlN.

La deuxième,  $\vec{P}^{pe}$ , est due à la présence des contraintes mécaniques, qui déforment le réseau des charges. Ceci entraîne l'apparition d'une *polarisation piézoélectrique*. La polarisation totale est la somme des deux contributions :  $\vec{P}_{totale} = \vec{P}^{sp} + \vec{P}^{pe}$ .

La figure 2.4 illustre l'orientation des polarisations d'une structure GaN/AlN dans deux états de contrainte. Lorsque le matériau est en compression, les deux composantes sont de signe opposé, par contre lorsque le matériau est en extension les deux effets se renforcent.

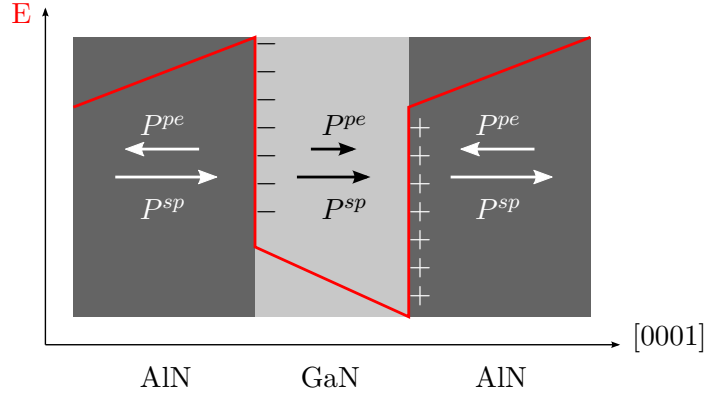
Pendant la croissance, les contraintes mécaniques dues au désaccord de maille sont partiellement relaxées par la formation de défauts ou de boîtes quantiques, ce qui réduit donc la polarisation piézoélectrique.

### 2.1.5 Champ électrique interne

Cette polarisation interne se manifeste aux interfaces des hétérostructures GaN/AlN. Puisque les polarisations spontanées sont différentes d'un matériau à l'autre, il apparaît une discontinuité de polarisation aux interfaces des hétérostructures de nitrures. Cette discontinuité est par ailleurs modifiée par les effets piézoélectriques propres aux deux matériaux (voir figure 2.4). Elle donne naissance à l'apparition de charges de surface liées : la densité de charge surfacique est donnée par la différence de polarisations totales  $P_1$  et  $P_2$  dans les différents milieux :  $\sigma = (\vec{P}_1 - \vec{P}_2) \cdot \vec{n}$  où la normale à l'interface  $\vec{n}$  est dirigée du milieu 1 vers le milieu 2.

En suivant la direction  $[0001]$ , cette charge est positive pour une interface GaN/AlN et négative pour une interface AlN/GaN, comme ceci est représenté sur la

figure 2.5.


FIGURE 2.5 – *Champ interne induit par la polarisation spontanée et la polarisation piézoélectrique dans des hétérostructures de type wurtzite.*

Ces charges de surface créent un champ électrique interne intense de l'ordre de quelque 5–10 MV/cm [2.28–2.30] dans chaque couche de l'hétérostructure, qui modifie les fonctions d'onde des états électroniques et les énergies correspondantes. Des études théoriques et expérimentales ont prédit et mis en évidence des effets tels que des transition en-dessous du gap, la diminution de la force d'oscillateur et l'augmentation du temps de vie radiatif [2.31–2.38] dus au champ interne et à la séparation spatiale électron-trou.

## 2.2 Boîtes quantiques GaN/AlN

### 2.2.1 Croissance Stranski–Krastanow

Les boîtes quantiques GaN/AlN sont fabriquées par épitaxie par jets moléculaires dans le mode dit Stranski–Krastanow. Il s'agit de faire croître du GaN sur une couche AlN. La croissance commence alors monocouche par monocouche dans un régime bi-dimensionnel. La couche 2D obtenue est appelée la couche de mouillage (“wetting layer”). Le substrat AlN impose sa structure cristalline à la couche de GaN qui tente de s'adapter en accumulant des contraintes compressives puisque le paramètre de maille latéral  $a$  de GaN est plus grand que celui de AlN (voir tableau 2.1). Au bout d'une épaisseur critique d'environ 1,7 monocouches [2.39], ces contraintes sont trop grandes et relaxent spontanément sur toute la surface de l'échantillon par la formation d'îlots zéro-dimensionnels qui vont constituer les boîtes quantiques [2.40–2.43]. Le plan d'îlots est ensuite recouvert par une couche d'AlN. Un arrêt de croissance après la déposition de GaN, ou une augmentation de la température de croissance, en favorisant la migration des atomes en surface, permet d'augmenter la taille des boîtes quantiques et de diminuer leur densité surfacique.

Les boîtes quantiques qui font l'objet de cette étude sont en phase hexagonale (wurtzite), l'axe de croissance étant l'axe polaire  $c$ . Il est également pos-

sible de croître des boîtes quantiques non-polaires en phase cubique (blende de zinc) [2.44, 2.45] ou en phase hexagonale plan  $a$  [11 $\bar{2}$ 0] [2.46–2.48]. La phase hexagonale plan  $a$  permet de réduire la polarisation interne et la phase cubique ne possède pas de polarisation ; ces deux phases sont en revanche moins stables que la phase hexagonale plan  $c$ . La comparaison des propriétés optiques des boîtes polaires et non-polaires ont clairement mis en évidence les effets du champ électrique interne dans des hétérostructures polaires [2.49].

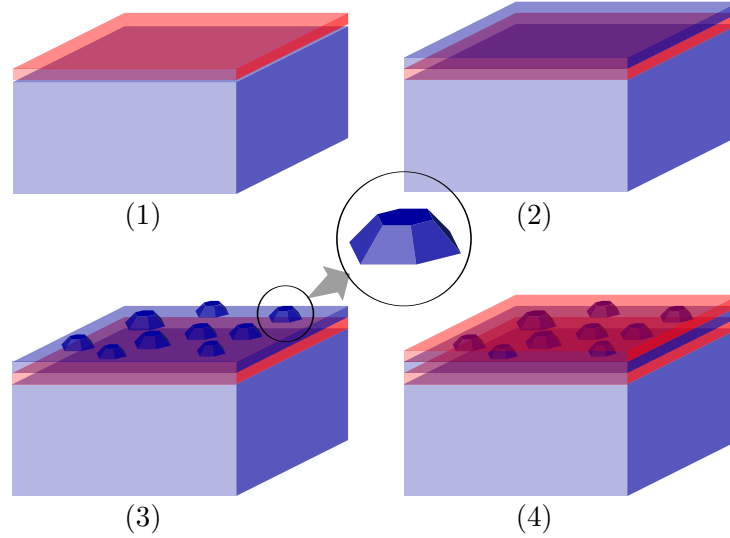


FIGURE 2.6 – *Principe de croissance par MBE auto-organisée de boîtes quantiques GaN/AlN. 1–Dépôt de la couche barrière AlN. 2–Dépôt du GaN. La croissance commence couche par couche bidimensionnelle. 3–Relaxation de contraintes par formation de boîtes quantiques. 4–Encapsulation par une couche barrière AlN.*

En ce qui concerne le type d'échantillons que nous allons étudier, l'équipe d'Eva Monroy, Fabien Guillot et al. [2.50] ont minutieusement étudié l'effet des paramètres de croissance sur la morphologie de l'échantillon de boîtes. Ils ont ainsi montré que :

- La réduction de la quantité de GaN déposée induit la formation de boîtes de taille plus petite.
- Le diamètre des boîtes augmente et la densité diminue avec le temps d'arrêt de croissance, la migration des atomes en surface étant favorisée pendant l'arrêt.
- De même, avec l'augmentation de la température du substrat, la taille des boîtes augmente et la densité diminue.

Dans le cas de notre échantillon *E1313*, le substrat est du AlN-sur-saphir, l'épaisseur de la couche AlN est de 1  $\mu\text{m}$ . La zone active épitaxiée est composée de 200 plans de boîtes, chaque plan étant du GaN (équivalent à 4 monocouches  $\sim 1$  nm) dans de l'AlN (3 nm). La densité surfacique de boîtes est environ  $1,2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . La multiplication des plans de boîtes permet d'augmenter la densité volumique de boîtes, afin de faciliter les mesures d'absorption optique. En vue des

études de la transition intrabande  $s - p_z$ , les couches GaN de nos échantillons sont dopées  $n$  par Si : pendant la croissance, un flux de Silicium est ajouté à celui de GaN. La concentration en Si est de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ce qui correspond à une population moyenne de 2,5 électrons par boîte [2.39].

### 2.2.2 Morphologie

Une fois la croissance de l'échantillon terminée, la morphologie des boîtes quantiques peut être caractérisée par des mesures de HRTEM (High-Resolution Transmission Electron Microscopy) et éventuellement d'AFM (Atomic Force Microscopy) quand le dernier plan des boîtes n'est pas recouvert par de l'AlN. La figure 2.7 montre des images HRTEM et AFM typiques des boîtes quantiques GaN/AlN.

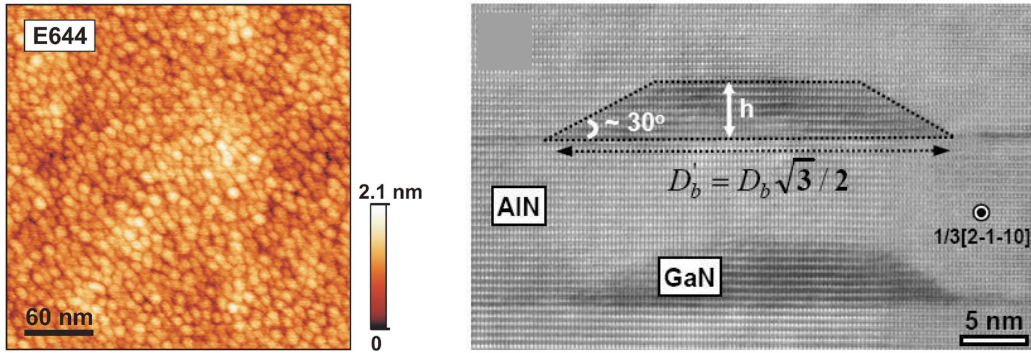


FIGURE 2.7 – Image AFM et HRTEM de boîtes quantiques GaN/AlN [2.51]. Notre échantillon contient des boîtes de dimensions plus faibles ( $h = 1,7 \pm 0,1 \text{ nm}$  et  $d = 6 \pm 1 \text{ nm}$ ) que celles représentées ici.

Dans nos échantillons les boîtes ont une forme de pyramide hexagonale tronquée aplatie, représentée schématiquement sur la figure 2.8, de diamètre de base  $d = 6 \pm 1 \text{ nm}$  et de hauteur  $h = 1,7 \pm 0,1 \text{ nm}$  (couche de mouillage comprise). Les facettes latérales, qui correspondent aux surfaces  $[10\bar{1}3]$ , forment un angle  $\sim 30^\circ$  par rapport à la base de la pyramide.

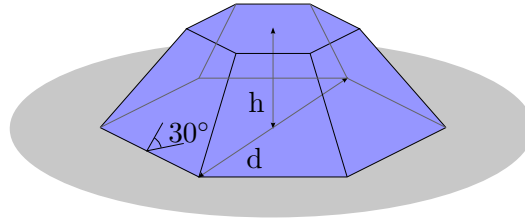


FIGURE 2.8 – Morphologie d'une boîte quantique GaN/AlN.

Quand on fait croître successivement des plans de boîtes, du fait de l'existence de contraintes résiduelles dans la couche AlN séparant les plans, les boîtes appartenant à des plans successifs ont tendance à s'aligner verticalement [2.52, 2.53]. Cette tendance n'est pas toujours observée sur d'autres échantillons, y compris le

nôtre [2.39] (voir figure 2.9). Ceci est expliqué par le fait que le processus d'aligne-

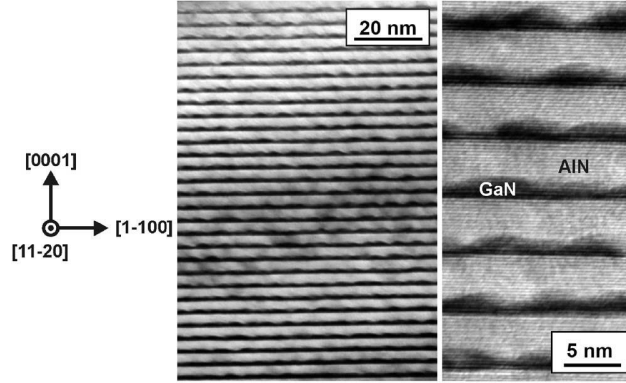


FIGURE 2.9 – Image HRTEM de notre échantillon E1313 de boîtes quantiques GaN/AlN.

ment dépend fortement de l'épaisseur des couches et de la taille des boîtes [2.53]. En effet, l'alignement est observé dans les échantillons où les boîtes sont relativement larges et épaisses ( $h \sim 4$  nm,  $d \sim 30$  nm, la barrière AlN est de 10 nm [2.52]), et pas dans les cas où les boîtes sont petites ou les barrières AlN sont épaisses ( $h \sim 1$  nm,  $d \sim 10$  nm et barrière AlN de 3 nm [2.50]).

### 2.2.3 États électroniques confinés

Andreev et O'Reilly [2.54–2.56] ont calculé la structure électronique des boîtes quantiques GaN/AlN par la méthode  $k \cdot p$  en tenant compte des contraintes et du champ électrique interne. Ces résultats ont été complétés par Ranjan et al. [2.57] en utilisant le modèle des liaisons fortes et en assurant un traitement auto-cohérent tenant compte de l'écrantage du champ interne par les porteurs.

L'interface GaN→AlN étant chargée positivement et l'interface AlN→GaN négativement, il apparaît au niveau du plan de boîtes un champ électrique dirigé vers les  $z$  négatifs (suivant l'axe  $c$ ). Ce champ électrique interne provoque une séparation spatiale des électrons et des trous comme on peut le voir sur la figure 2.10. Sur l'image du haut sont représentées les densités de probabilité  $|\psi(\vec{r})|^2$  pour l'état fondamental  $E_1$  des électrons et pour celui des trous lourds  $H_1$  [2.56]. Ce calcul a été effectué pour une boîte quantique de diamètre  $d = 6,9$  nm et de hauteur  $h = 1,8$  nm, de dimensions comparables à celles de nos boîtes quantiques. Les électrons sont localisés près du sommet de la pyramide et les trous sont repoussés vers le bas de la pyramide et partiellement dans la couche de mouillage. Sur l'image du bas est le profil du potentiel suivant l'axe  $c$  qui est fortement influencé par l'effet Stark dû au champ interne.

L'analogie entre boîtes quantiques et systèmes atomiques se trouve dans la discrétisation du spectre d'énergie et aussi dans la symétrie des fonctions d'onde électroniques. Dans leurs articles, Andreev et al. notent les états électroniques simplement  $E_1, E_2 \dots$  par ordre d'énergie croissante. Afin de mettre en valeur l'analogie avec les orbitales atomiques, nous allons utiliser les notations pseudo-atomiques :  $s$



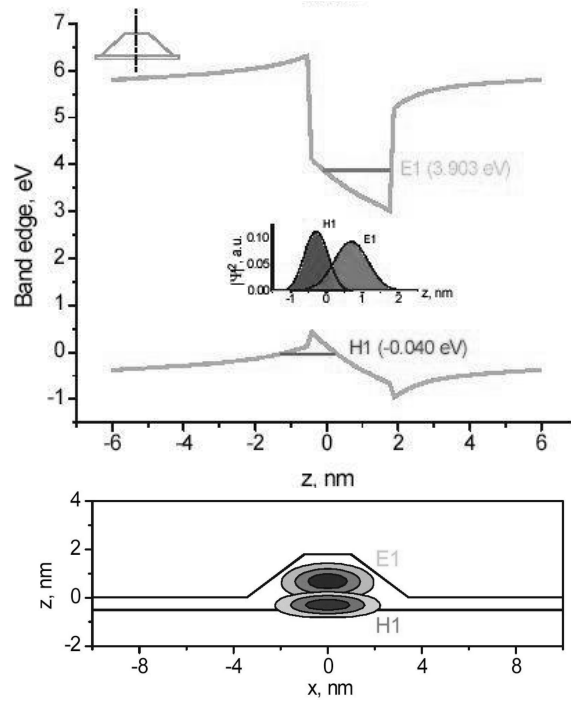


FIGURE 2.10 – Figure du haut : profil du potentiel, niveaux d'énergie confinés et recouvrement spatial des densités de probabilité  $|\psi|^2$  suivant l'axe  $c$  dans une boîte GaN/AlN de 1,8 nm de hauteur et 6,9 nm de diamètre. Figure du bas : densité de probabilité pour l'état fondamental des électrons ( $E_1$ ) et des trous lourds ( $H_1$ ) [2.56].

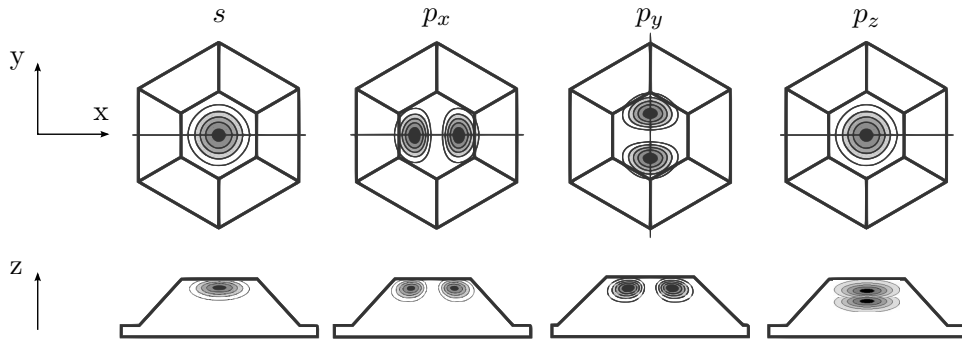


FIGURE 2.11 – Les modules carrés de la fonction enveloppe pour les états  $s$  ( $E_1$ ),  $p_x$  ( $E_2$ ),  $p_y$  ( $E_3$ ) et  $p_z$  ( $E_9$ ), d'après [2.54].

(état fondamental),  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  (premiers états excités suivant  $x$ ,  $y$ ,  $z$  respectivement) etc. Puisque les boîtes quantiques sont de forme très aplatie ( $h = 1,7 \pm 0,1$  nm et  $d = 6 \pm 1$  nm), le confinement vertical suivant l'axe  $z$  est nettement plus important que le confinement latéral. Les premiers états excités seront donc associés au confinement latéral (dans le plan des couches). La fonction d'onde du premier état



excité  $E_2$  possède un nœud suivant la ligne reliant les milieux des côtés opposés de l'hexagone, comme on peut le voir sur la figure 2.11 ; cela correspondra à un état  $p_x$ , symétrique suivant  $y, z$  et antisymétrique suivant  $x$ . La fonction d'onde du deuxième état, de même nature,  $E_3$  a un nœud suivant la grande diagonale. Cet état sera noté  $p_y$  (antisymétrique suivant  $y$ ). Le premier état associé au confinement vertical suivant l'axe  $c$ , l'état excité,  $E_9$ , auquel nous nous intéressons, est appelé  $p_z$ .

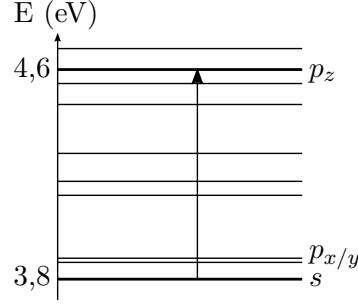


FIGURE 2.12 – Niveaux d'énergie des états électroniques confinés d'une boîte quantique GaN/AlN. Figure basée sur la référence [2.56] et adaptée à la structure électronique de notre échantillon.

La figure 2.12 représente schématiquement, les premiers niveaux électroniques confinés. Les états  $p_x$  et  $p_y$  provenant du confinement latéral se trouvent à seulement quelques dizaines de meV au-dessus du niveau  $s$ . Étant quasiment de même nature ces deux niveaux  $p_x, p_y$  sont très proches en énergie,  $E_2 - E_1 = 74$  meV et  $E_3 - E_1 = 75$  meV d'après Andreev et O'Reilly [2.54]. Le niveau  $p_z$  provenant du confinement vertical est quant à lui nettement décalé vers les hautes énergies de quelques centaines de meV. Nos boîtes quantiques ont été fabriquées de façon à ce que l'énergie de la transition  $s - p_z$  soit  $\sim 0,8$  eV ( $\sim 1,55$   $\mu\text{m}$ ).

### 2.3 Absorption intrabande $s - p_z$

Nous nous intéressons à la transition optique entre les niveaux  $s$  et  $p_z$  qui sont issus de la bande de conduction, il s'agit d'une transition intrabande.

#### 2.3.1 Règles de sélection

Considérons une boîte quantique en interaction avec une onde électromagnétique plane monochromatique. Nous allons dériver les règles de sélection en polarisation qui régissent les transitions *interbandes* et les transitions *intrabandes*.

Dans l'approche de la fonction enveloppe, les deux états électroniques pertinents  $\psi_i(\vec{r})$  (état initial) et  $\psi_f(\vec{r})$  (état final) de la boîte sont décomposés en une partie atomique  $u(\vec{r})$  qui est la fonction de Bloch représentant l'effet du champ cristallin,

et une partie enveloppe  $\xi(\vec{r})$  traduisant l'effet du confinement spatial [2.58] :

$$\psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r})\xi_i(\vec{r}) \quad (2.3a)$$

$$\psi_f(\vec{r}) = u_f(\vec{r})\xi_f(\vec{r}) \quad (2.3b)$$

La fonction enveloppe est supposée lentement variable à l'échelle atomique. L'hamiltonien dipolaire électrique "A·p" d'interaction en jauge de Coulomb s'écrit :

$$\hat{H}_i = -\frac{q}{m} \vec{A}(\vec{r}_0, t) \cdot \hat{\vec{p}} \quad (2.4)$$

où  $\hat{\vec{p}}$  est l'opérateur d'impulsion et  $\vec{A}(\vec{r}_0, t)$  le potentiel vecteur. L'élément de matrice caractérisant la probabilité de transition  $P_{if}$  entre l'état initial  $|\psi_i\rangle$  et l'état final  $|\psi_f\rangle$  est  $\langle\psi_i|\vec{A}\hat{\vec{p}}|\psi_f\rangle$ , et peut être séparé en deux termes :

$$\langle\psi_i|\hat{\vec{p}}\vec{A}|\psi_f\rangle = \vec{A}\langle u_i|\hat{\vec{p}}|u_f\rangle \cdot \langle\xi_i|\xi_f\rangle + \vec{A}\langle u_i|u_f\rangle \cdot \langle\xi_i|\hat{\vec{p}}|\xi_f\rangle \quad (2.5)$$

Dans les transitions interbandes, les états sont issus de deux bandes différentes, ainsi les fonctions atomiques initiales et finales sont orthogonales et le deuxième terme s'annule :  $\langle u_i|u_f\rangle = 0$ . Le premier terme est donc responsable des transitions interbandes.

Dans notre cas qu'est celui de la transition intrabande  $s - p_z$ , les fonctions enveloppes  $\xi_i$  et  $\xi_f$  sont orthogonales et le premier terme s'annule. Les fonctions atomiques  $u_i$  et  $u_f$  sont identiques et l'élément de matrice de la transition s'écrit :

$$\vec{A} \cdot \langle s|\hat{\vec{p}}|p_z\rangle = A_z \cdot \langle s|\hat{p}_z|p_z\rangle \quad (2.6)$$

Étant donné que  $s$  est symétrique suivant  $x, y, z$ ,  $p_z$  est antisymétrique suivant  $z$  et symétrique suivant  $x, y$ , et  $\vec{A} \parallel \vec{E}$ , la transition n'est permise que pour un champ électrique tel que  $E_z \neq 0$ .

### 2.3.2 Absorption intrabande

L'absorption intrabande n'est possible que si le niveau initial est peuplé. L'absorption intrabande  $s - p_z$  a été observée dans les boîtes quantiques GaN/AlN qu'elles soient non-intentionnellement dopées [2.59, 2.60] ou dopées Si [2.50, 2.60]. Dans le cas des boîtes quantiques nominalemt non-dopées, il est suggéré que la population du niveau  $s$  est due à des niveaux d'impuretés peu profonds de la couche AlN [2.60]. Une autre solution consiste à peupler le niveau  $s$  par un pompage optique interbande, mais son efficacité reste limitée à 3% [2.61].

Pour faire des mesures d'absorption intrabande, les échantillons sont préparés de façon à augmenter au maximum la longueur d'interaction entre l'onde électromagnétique et les plans de boîtes. Ils sont généralement polis de façon à former un guide d'onde et l'excitation se fait par une facette latérale qui est également polie, inclinée de  $45^\circ$  par rapport au plan des couches, comme on peut le voir dans l'insert de la figure 2.14. Après quelques (4 à 8) réflexions totales internes, le faisceau ressort pour être détecté et analysé par spectroscopie par transformée de Fourier

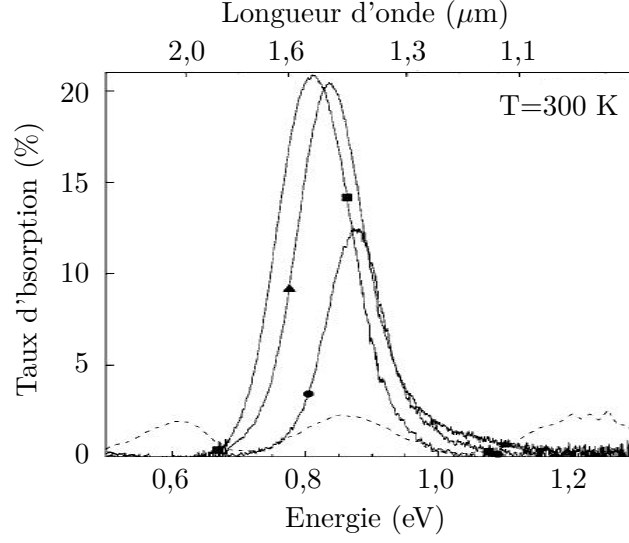


FIGURE 2.13 – Absorption intrabande dans des boîtes quantiques GaN/AlN, mesurée par Tchernycheva et al. [2.60]. Les courbes en continu correspondent à la polarisation  $p$  (TM), celle en pointillés correspond à la polarisation  $s$  (TE). La courbe continue avec des carrés (■) est l'absorption des boîtes de hauteur  $h = 1,5 \pm 0,7$  nm. La courbe continue avec des triangles (▲) : hauteur des boîtes  $h = 1,3 \pm 0,6$  nm. La courbe continue avec des disques (●) : hauteur des boîtes  $h = 0,9 \pm 0,4$  nm.

(FTIR). Dans les résultats présentés sur la figure 2.13, on remarque que l'absorption est bien marquée uniquement en polarisation TM, c'est-à-dire quand le champ électrique possède une composante  $E_z \neq 0$ . Ceci correspond, a priori, aux règles de sélection obtenues au paragraphe précédent pour la transition  $s - p_z$ . D'autre part, des études ont été menées en faisant varier les paramètres de croissance, de façon à mettre en évidence la dépendance en taille de l'énergie de cette transition. Il a été ainsi montré que l'énergie de cette transition dépendait majoritairement de la hauteur des boîtes, comme il était attendu pour la transition  $s - p_z$ . En effet, toujours sur la figure 2.13, on voit que les pics d'absorption se trouvent respectivement à  $\sim 0,8$  eV,  $\sim 0,825$  eV,  $\sim 0,875$  eV pour les boîtes de hauteur  $h = 1,5 \pm 0,7$  nm,  $h = 1,3 \pm 0,6$  nm,  $h = 0,9 \pm 0,3$  nm.

La largeur à mi-hauteur (inhomogène) la plus petite qui est observée dans ces mesures est de  $\Delta E = 88$  meV. Estimons la fluctuation en taille des boîtes qui correspond à cet élargissement inhomogène. Le modèle le plus simple pour une boîte quantique est celui d'un parallélépipède de dimensions  $a \times b \times h$ ,  $a$  et  $b$  étant la longueur et la largeur,  $h$  la hauteur. Les états électroniques confinés ont pour énergie :

$$E(m, n, p) = \frac{\hbar^2}{8m_e} \left( \frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} + \frac{p^2}{h^2} \right) \quad (2.7)$$

avec  $m, n, p$  des entiers et  $m_e$  la masse effective de l'électron supposée isotrope. Les niveaux  $s$  et  $p_z$  correspondent à  $E(1, 1, 1)$  et  $E(1, 1, 2)$  respectivement, ainsi

l'énergie de transition est :

$$\Delta E = \frac{3\hbar^2}{8m_e h^2} \quad (2.8)$$

On peut donc considérer pour des petites variations de  $h$  et  $E$  que  $\Delta E/E = 2\Delta h/h$ . La valeur  $\Delta E/E \sim 0,1$  correspond donc à une fluctuation en taille  $\Delta h/h \sim 0,05$ . Cette estimation suggère que les fluctuations en taille des boîtes sont bien sur-estimées (à partir des images AFM) dans la référence [2.60]. En revanche, l'estimation est en bon accord avec les caractéristiques de notre échantillon E1313 ( $h = 1,7 \pm 0,1$  nm mesuré à partir des images HRTEM qui sont a priori plus précises que les images AFM). Les boîtes seraient de hauteur semblable.

## 2.4 Élargissement homogène

L'absorption d'un ensemble de boîtes est donc dominée par l'élargissement in-homogène. C'est au contraire, la largeur homogène, inverse du temps de relaxation de cohérence, qui constitue une caractéristique intrinsèque de la transition. La transition interbande à environ 3,5 eV des boîtes GaN/AlN a été étudiée par plusieurs groupes par la photoluminescence d'objet unique [2.62–2.64]. Quant à la transition intrabande  $s - p_z$ , l'étude est rendue difficile par le rendement quantique faible. En effet, l'existence des niveaux intermédiaires entre  $s$  et  $p_z$ , montrée théoriquement par Andreev et al [2.54] facilite la relaxation non-radiative des électrons vers le niveau  $s$ . Cela a été confirmé par Nevou et al. qui ont mesuré un temps de relaxation de population  $T_1 \sim 160$  fs par une expérience pompe-sonde temporelle [2.65]. Aucun résultat expérimental n'a pu mettre en évidence une mesure directe de la largeur d'absorption homogène  $s - p_z$ .

La technique expérimentale que nous avons mise au point et décrite lors du chapitre précédent va nous permettre de mesurer la largeur homogène de la transition  $s - p_z$ . L'étude de la variation de cette largeur homogène en fonction de paramètres extérieurs tels que la température et la puissance va, entre autres, nous permettre de clarifier les mécanismes qui gouvernent les processus de relaxation de population et de cohérence dans les boîtes quantiques GaN/AlN.

### 2.4.1 Échantillon

Notre échantillon est fait par l'équipe de Eva Monroy et Fabien Guillot à Grenoble. Il contient un nombre exceptionnel de 200 plans de boîtes. Pour des transitions intrabandes, l'échantillon est dopé à hauteur de 2,5 électrons par boîtes. Par des mesures sur des images HRTEM, les boîtes ont une forme conique tronquée, de hauteur  $h = 1,7 \pm 0,1$  nm et de diamètre de base  $d = 6 \pm 1$  nm. La structure des couches de l'échantillon est représentée sur la figure 2.15 à gauche. L'absorption par une boîte quantique étant très faible, il est nécessaire de travailler sur un ensemble important de boîtes. À titre d'illustration, notre échantillon, représenté schématiquement sur la figure 2.15, possédant 200 plans de boîtes quantiques GaN/AlN sur un substrat AlN (1  $\mu$ m)-sur-saphir, a pour densité optique 0,4 (voir

figure 2.14 plus loin). Ce pseudo-substrat AlN a été déposé par MOCVD sur saphir de façon à limiter le nombre de dislocations dans la zone active qui contient les plans de boîtes quantiques. L'absorption de cet échantillon de boîtes quantiques a été étudiée par Maria Tchernycheva et al. à l'IEF de l'université Paris-Sud, dans la configuration *zig-zag*, schématisée dans l'insert gauche de la figure 2.14, qui vise à augmenter l'interaction boîtes-faisceau d'excitation.

Pour les mesures d'absorption linéaire, l'échantillon est placé au centre du compartiment du spectromètre. La lumière polarisée est injectée par l'une des deux facettes latérales polies, elle se propage en subissant des réflexions totales internes sur les faces avant et arrière de l'échantillon. La lumière sortant de l'autre facette est focalisée sur le détecteur à l'aide d'un miroir elliptique. Les spectres de transmission sont enregistrés pour deux polarisations du faisceau : polarisation *TE* (ou *s*) pour laquelle le champ *électrique* est parallèle au plan des couches et polarisation *TM* (ou *p*) pour laquelle le champ *magnétique* est parallèle au plan des couches. D'après les règles de sélection vues précédemment, l'absorption par les boîtes est a priori marquée en *polarisation TM* (ou *p*), ce qui est confirmé par les mesures. La figure 2.14 montre le spectre de transmission de notre échantillon E1313, en polarisation *TM*. Le spectre présente une absorption marquée vers 0,8 eV (1,55  $\mu\text{m}$ ) qui correspond à la transition  $s - p_z$ . La densité optique, proportionnelle à l'absorption et calculée par la formule  $D = -\log_{10}(T)$  où  $T$  est le coefficient de transmission, et est montrée en insert à droite. La largeur à mi-hauteur du spectre d'absorption est d'environ 128 meV montrant un élargissement inhomogène important. En comparaison avec les spectres de la figure 2.13, l'absorption de l'échantillon E1313 est plus décalée vers les basses énergies, ce qui confirme le fait que les boîtes quantiques sont en moyenne plus épaisses (1,7 nm par rapport à 1,5 nm, 1,3 nm et 0,9 nm). L'absorption est aussi 2 fois plus marquée à cause du grand nombre de plans de boîtes.

### 2.4.2 Superposition des faisceaux dans la zone active

Le montage expérimental de hole-burning a été décrit en détails dans le chapitre 1, il peut être utilisé pour étudier différents systèmes physiques tels que les boîtes quantiques et les nanotubes de carbone qui absorbent à 1,55  $\mu\text{m}$ . Néanmoins, il faut adapter le montage selon les caractéristiques de chaque système étudié.

La première problématique de l'expérience est l'alignement des faisceaux pompe et sonde. Comme il a été présenté dans le chapitre 1, l'alignement se fait à l'aide de diaphragmes de forme carrée, fabriqués par dépôt métallique (5 nm Cr + 95 nm Au) sur un substrat en verre ( $\sim 200 \mu\text{m}$ ). Dans le cas de l'échantillon de boîtes quantiques, nous avons choisi de *déposer directement des diaphragmes sur la surface de l'échantillon* pour assurer la superposition des faisceaux dans la couche active. Rappelons que la couche active est composée de 200 plans de boîtes ce qui correspond à une épaisseur  $\sim 1 \mu\text{m}$ , alors que l'épaisseur totale de l'échantillon est de  $\sim 500 \mu\text{m}$  (essentiellement celle du substrat). Par ailleurs, le signal nonlinéaire attendu est faible ( $\Delta T/T$  de l'ordre de  $10^{-5} - 10^{-4}$ ), il est donc nécessaire de travailler directement dans cette configuration qui assure que les faisceaux sont

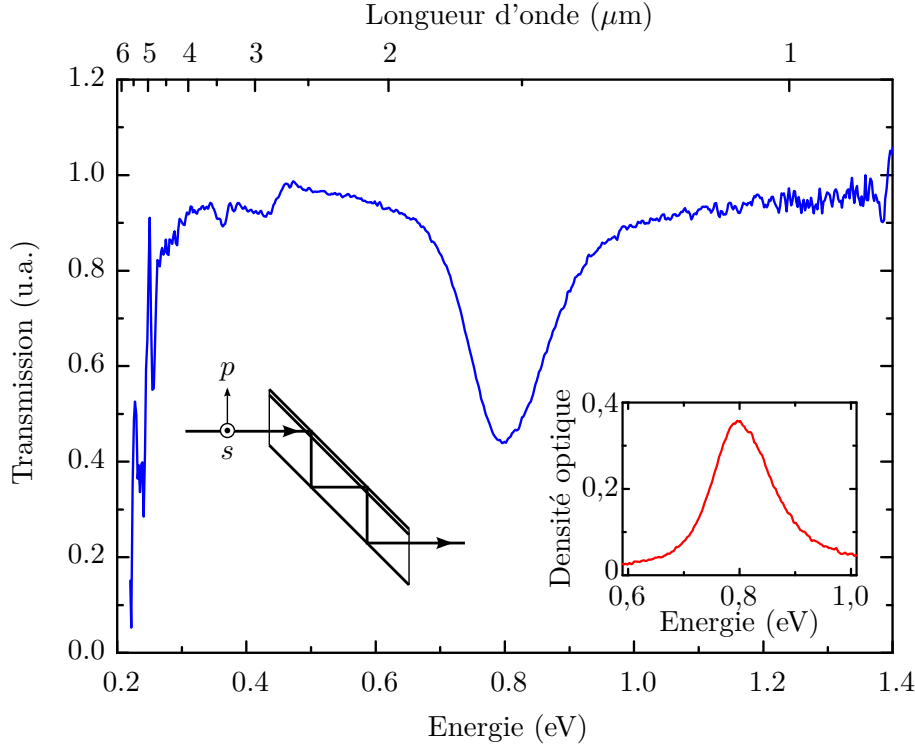


FIGURE 2.14 – Spectre de transmission de l'échantillon E1313, en polarisation  $p$ . La forte diminution de la transmission vers 0,3 eV (4  $\mu\text{m}$ ) est due à l'absorption par le saphir. La largeur à mi-hauteur du pic d'absorption à 0,8 eV (1,55  $\mu\text{m}$ ) est de 128 meV. L'insert à gauche illustre la géométrie de l'échantillon et de l'excitation. L'insert à droite montre la densité optique  $D = -\log_{10}(T)$ .

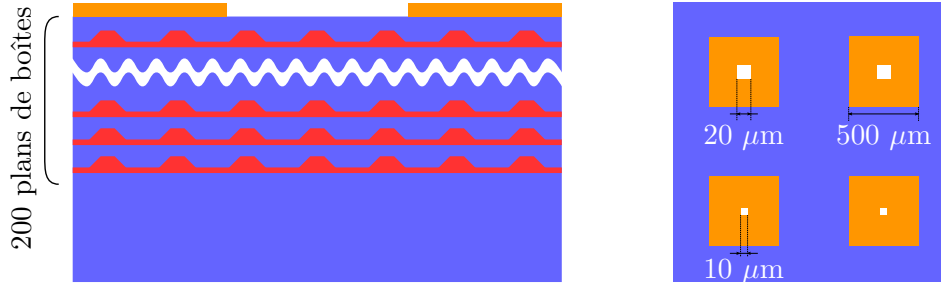


FIGURE 2.15 – À gauche : structure des couches de l'échantillon E1313. 200 plans de boîtes quantiques GaN (4 monocouches  $\sim 1$  nm)/AlN (3 nm) sont déposés sur un substrat composé de 1  $\mu\text{m}$  sur du saphir. À droite : schéma de dépôt de diaphragmes à la surface de l'échantillon.

bien focalisés dans la couche active. L'avantage de l'intégration des diaphragmes à la surface est aussi de donner la possibilité de contrôler l'alignement des faisceaux sans avoir à sortir l'échantillon du cryostat, ce qui réduit considérablement le temps nécessaire au réaligement du dispositif. En revanche nous sommes contraints de

travailler uniquement avec des ouvertures définies et les faibles dimensions de ces ouvertures rendent l'expérience extrêmement sensible. À cause des dérives mécaniques, il arrive souvent de devoir réaligner les faisceaux à travers l'ouverture. L'alignement à travers le diaphragme n'est bon que pendant *quelques heures*.

Le schéma de dépôt est représenté sur la figure 2.15 à droite. Par la même procédure que celle utilisée pour la fabrication des diaphragmes d'alignement (décrite au chapitre 1), nous avons déposé 4 grands carrés d'or de côté  $500\text{ }\mu\text{m}$ , au centre desquels sont pratiquées des petites ouvertures carrées, dont 2 de côté  $10\text{ }\mu\text{m}$  et 2 de côté  $20\text{ }\mu\text{m}$ . La forme carrée est choisie afin de faciliter la procédure de lithographie électronique. Le résultat du dépôt est présenté sur la figure 2.16.



FIGURE 2.16 – *Diaphragmes d'alignement déposés sur la surface de l'échantillon. Images prises au microscope optique. Des rayures sont dues aux nettoyages successifs de la surface.*

L'excitation par la pompe se fait ainsi sur une surface carrée de  $10 \times 10\text{ }\mu\text{m}^2$ . Rappelons que le faisceau de pompe est défocalisé de façon à ce que l'excitation soit plus homogène et que l'intensité transmise à travers le diaphragme soit divisée par 2. Ainsi, l'intensité d'excitation est calculée comme le rapport de la puissance de pompe transmise, enregistrée grâce à un bolomètre, divisée par cette surface de  $100\text{ }\mu\text{m}^2$ .

Pour les études en fonction de la température, l'échantillon est collé sur un porte-échantillon, placé dans le cryostat. La laque argent est utilisée comme colle – elle a une bonne conductivité thermique et assure une bonne adhésion pour toute la gamme de température de 5 K à 300 K. L'échantillon est collé de façon à ce que la surface active soit face aux faisceaux et que le diaphragme se trouve à peu près au centre de l'ouverture circulaire du porte-échantillon, afin d'optimiser le passage des faisceaux pompe et sonde (voir figure 2.17).

Nous utilisons des ensembles (polariseur + lame demi-onde), placés après les sorties de fibres pour contrôler la polarisation des faisceaux pompe et sonde. Cependant, la géométrie de l'expérience ne nous permet pas d'orienter les polarisations exactement suivant l'axe [0001] de croissance. En effet, la normale de l'échantillon fait un angle de  $45^\circ$  par rapport aux fenêtres optiques du cryostat (voir figure 1.10 du chapitre 1). L'axe [0001] des boîtes quantiques, qui correspond à la normale de l'échantillon, est donc dans le plan d'incidence des deux faisceaux pompe et sonde. Les règles de sélection pour la transition  $s - p_z$  exigent donc, pour que la



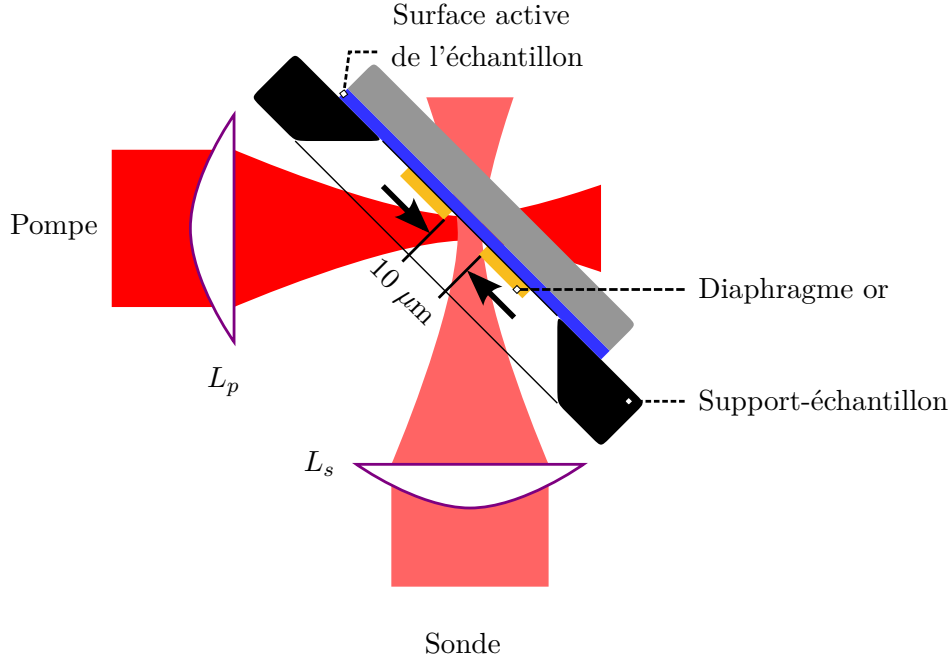


FIGURE 2.17 – Vue par dessus de l'échantillon sur son support et les faisceaux pompe et sonde. Le diaphragme est au centre de l'ouverture optique du support.

probabilité de transition soit maximale, que les polarisations des deux faisceaux soient dans le plan d'incidence.

### 2.4.3 Mesure de la transmission différentielle

La largeur homogène de la transition  $s - p_z$  est révélée par nos expériences d'absorption nonlinéaire où nous mesurons la transmission différentielle (voir chapitre 1). La figure 2.18 montre deux exemples de spectre obtenus avec l'échantillon E1313 à une température nominale de 10 K. La courbe en pointillés représente le résultat de la mesure d'absorption linéaire de l'échantillon. La longueur d'onde de pompe est  $\lambda_p = 1550 \text{ nm}$  ( $\sim 800 \text{ meV}$ ). La courbe en bleu, très étroite spectralement ( $\Delta E \lesssim 75 \mu\text{eV}$ ), est une estimation de la réponse spectrale de notre dispositif. Elle correspond au signal nonlinéaire obtenu sur un substrat d'InP et son origine est vraisemblablement l'artefact cohérent [2.66]. Les spectres nonlinéaires des figures 2.18 et 2.19 ont été obtenus en utilisant la totalité de la plage spectrale de notre laser de sonde qui est l'intervalle [1520 nm, 1600 nm].

L'une des signature de la transition  $s - p_z$  est qu'elle obéit aux règles de sélection en polarisation. La transition est la plus efficace si les polarisations de la pompe et de la sonde sont perpendiculaires au plan des couches (polarisation  $TM$  ou  $p$ ). L'absorption est nulle si la polarisation est parallèle au plan des couches (polarisation  $TE$  ou  $s$ ).

Nous obtenons cependant un signal nonlinéaire lorsque l'un des faisceaux, ou les deux, sont de polarisation  $TE$ . Ce signal est représenté en cercles noirs sur



la figure 2.18, ou bien correspond aux courbes rouge et bleu de la figure 2.19. La valeur de  $\Delta T/T$  correspondante est toujours négative ou faiblement positive. Ce signal correspond donc toujours à un signal de photo-absorption ou de léger photo-blanchiment. Il peut provenir de l'absorption de porteurs libres ou de la saturation d'absorption dans les systèmes semiconducteurs autres que les boîtes quantiques présents dans l'échantillon. Ce signal sera considéré comme un signal de fond dans nos expériences et nous permettra d'isoler le signal nonlinéaire provenant réellement de la transition  $s - p_z$ . Par ailleurs, comme on le verra à la section 3.4 du chapitre 3 suivant, ce signal de fond très large spectralement est aussi présent avec les nanotubes de carbone.

Par contre, quand les faisceaux pompe et sonde ont la bonne polarisation ( $TM$ ), nous observons clairement un photo-blanchiment correspondant à la saturation de la transition  $s - p_z$  : Cercles rouges pleins de la figure 2.18 et courbe noire de la figure 2.19. Notons que les  $\Delta T/T$  mesurés sont de l'ordre de  $10^{-4}$  pour les intensités d'excitation les plus fortes. Nous pouvons donc considérer que le système se trouve toujours dans le domaine de faible saturation.

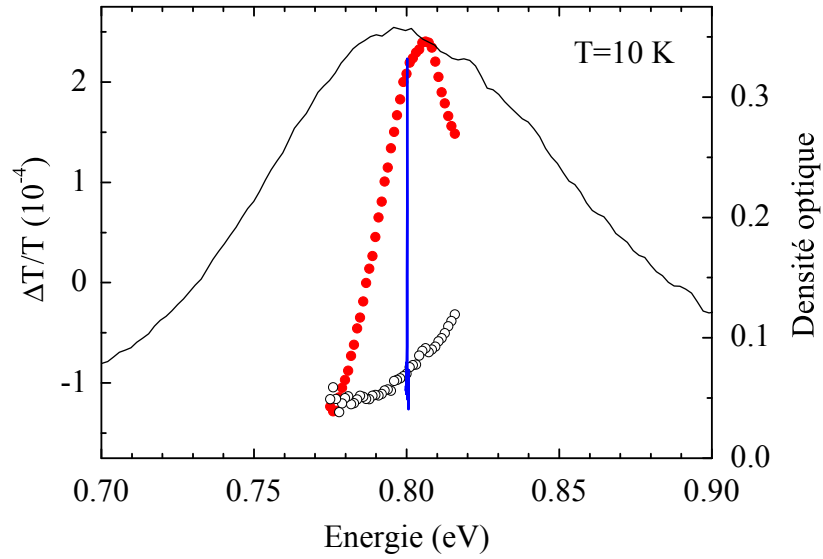


FIGURE 2.18 – Exemples de spectre de hole-burning. Deux spectres (disques rouges pleins et cercles noirs) ont été faits dans deux polarisations  $TM$  et  $TE$ . Le spectre d'absorption inhomogène (courbe en pointillés) est de largeur à mi-hauteur 128 meV. La raie à 0,8 eV et de largeur  $\lesssim 75 \mu\text{eV}$  est la fonction de réponse du système. Ces mesures de hole-burning ont été faites à  $T = 10 \text{ K}$ .

À cause de la plage spectrale limitée du laser de sonde, nous n'obtenons pas la totalité du spectre d'absorption saturée de l'échantillon E1313, il est tronqué du côté haute énergie. Nous pouvons néanmoins évaluer la largeur du trou spectral à  $27 \pm 2 \text{ meV}$ , ce qui est bien inférieur à la largeur inhomogène de 128 meV, et bien plus grand que la largeur de la fonction de réponse ( $\lesssim 75 \mu\text{eV}$ ).

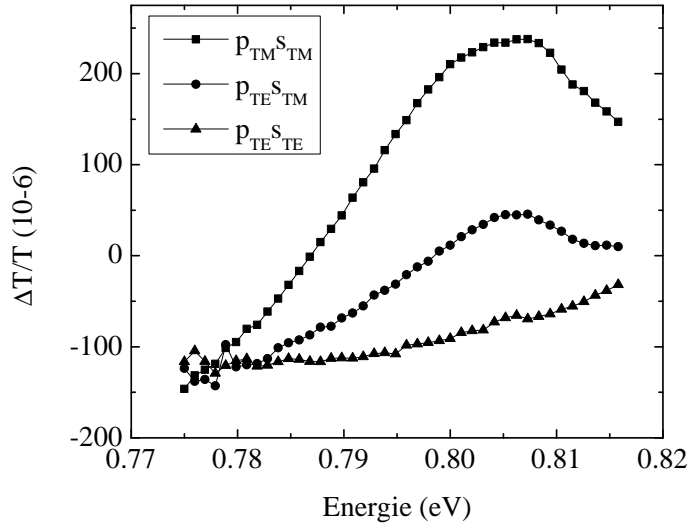


FIGURE 2.19 – Spectres de hole-burning pour différentes polarisations de pompe (p) et de sonde (s). Polarisation *TM* : champ magnétique perpendiculaire au plan incident. Polarisation *TE* : champ électrique perpendiculaire au plan incident.

#### 2.4.4 Profil spectral : lorentzien ou gaussien ?

Comme le nom de cette partie l'indique, c'est une question encore ouverte, mais il existe des indices théoriques et expérimentaux qui permettent de pencher en faveur d'un profil gaussien. Calculé théoriquement sur un système à deux niveaux (voir chapitre 1, section 1.1.3), le spectre d'absorption homogène obtenu par spectroscopie de hole-burning est supposé avoir un profil lorentzien dont la largeur est donnée par

$$\Gamma_{\text{hb}} = \gamma + \gamma_s \quad (2.9)$$

où  $\gamma_s = \gamma \sqrt{1 + I/I_s}$ ,  $\gamma$  étant la largeur homogène non-saturée,  $I$  et  $I_s$  l'intensité de pompe et l'intensité de saturation. Dans la limite des faibles saturations ( $I \ll I_s$ ),  $\Gamma_{\text{hb}} \sim 2\gamma$ .

Pour isoler la réponse nonlinéaire de la transition  $s - p_z$ , nous effectuons la soustraction des spectres d'absorption saturée obtenus pour les mêmes intensités d'excitation quand les deux faisceaux pompe et sonde sont de même polarisation *TM* et *TE*. Or, nous constatons que le spectre du signal d'absorption saturée est mieux ajusté par un profil *gaussien*. Sur la figure 2.20, nous voyons que même si les deux profils, lorentzien et gaussien, ajustent bien le sommet du spectre, le profil gaussien ajuste clairement mieux l'aile basse énergie. Tous les autres spectres que nous avons pu réaliser présentent les mêmes caractéristiques.

Un profil gaussien du spectre homogène suggère l'importance de la *diffusion spectrale*. Ce phénomène correspond à l'évolution temporelle aléatoire de l'énergie d'émission ou d'absorption d'un système. La diffusion spectrale est une manifestation de la nature fluctuante de l'environnement qui entoure le système, elle a été

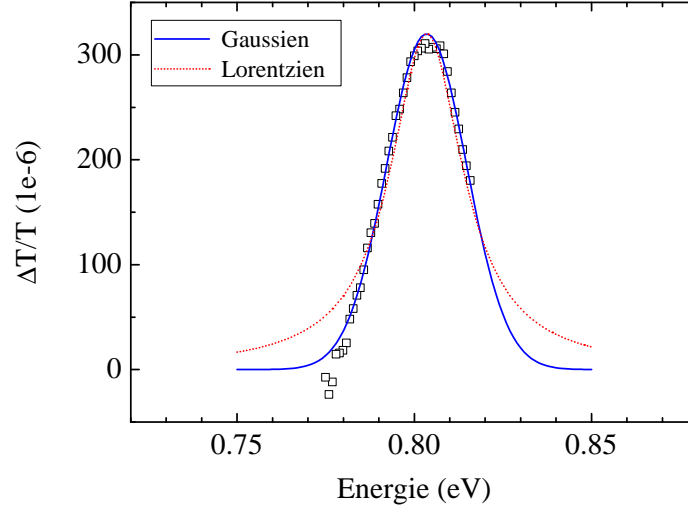


FIGURE 2.20 – Ajustement gaussien (courbe bleue en continu) et ajustement lorentzien (courbe rouge en pointillé) d'un spectre de hole-burning. Les ajustements gaussien  $\Delta T/T = A \cdot \exp[-(E - E_0)^2 \ln 2 / \sigma_{HB}^2]$  et lorentzien  $\Delta T/T = A \cdot \Gamma^2 / ((E - E_0)^2 + \Gamma^2)$  sont réalisés avec comme paramètres  $E_0 = 803,5 \text{ meV}$ ,  $A = 3,2 \cdot 10^{-4}$ ,  $\sigma_{HB} = 13,3 \text{ meV}$  et  $\Gamma = 12,5 \text{ meV}$ .

observée pour la première fois par Bloembergen dans des systèmes de spins nucléaires [2.67], puis expliquée théoriquement par Anderson [2.68] et Kubo [2.69] en proposant un régime de fluctuation gaussienne de l'énergie de transition. Elle est également observée dans des systèmes de matière condensée tels que des molécules uniques dans une solution [2.70], des nanocristaux colloïdaux CdSe/ZnS [2.71], des boîtes quantiques CdSe/ZnS épitaxiées [2.72, 2.73] et des boîtes quantiques InAs/GaAs [2.74].

Dans le cadre de la diffusion spectrale, l'évolution temporelle de l'énergie de transition est caractérisée par son amplitude de fluctuation  $\Sigma$  et son temps de corrélation  $\tau_c$  qui est le temps caractéristique de la vitesse à laquelle le système perd sa mémoire. Dans le modèle de Kubo-Anderson où la fluctuation est supposée gaussienne,  $\Sigma$  et  $\tau_c$  décrivent l'évolution temporelle  $\delta E(t)$  de l'énergie de transition à travers l'expression de l'auto-corrélation :

$$\langle \delta E(t) \cdot \delta E(0) \rangle = \Sigma^2 \cdot e^{-\frac{|t|}{\tau_c}} \quad (2.10)$$

Des travaux d'Ivan Favero et Alice Berthelot effectués dans notre laboratoire au cours de leurs thèses sur la diffusion spectrale dans les boîtes quantiques InAs/GaAs ont mis en évidence le régime de rétrécissement par le mouvement à basse température et à basse puissance d'excitation. Ils ont montré l'existence d'une transition lorentzien-gaussien du profil spectral de la raie d'émission à zéro-phonon en considérant la rapidité de la fluctuation du système {boîte quantique + environnement}, caractérisée par le produit  $\tau_c \Sigma$  [2.74–2.76]. Dans un régime de perturbations ra-

pides  $\tau_c \Sigma \ll 1$ , le profil spectral est lorentzien, tandis que dans un régime de perturbations lentes,  $\tau_c \Sigma \gg 1$ , le profil spectral est gaussien.

Même si une analyse de la nature (lorentzienne au gaussienne) du profil spectral est difficile dans notre cas à cause de la plage spectrale réduite du laser de sonde, le trou spectral ultra-large que nous observons devrait correspondre à un profil gaussien d'absorption. En effet, si l'on considère des processus de relaxation tels que la diffusion par interaction avec des phonons [2.77] ou la diffusion assistée par un oscillateur brownien [2.78], le temps de corrélation  $\tau_c$  se trouve dans la gamme 0,1 - 10 ps pour des boîtes et des puits quantiques semiconducteurs [2.75]. Par conséquent, la transition de profil lorentzien-gaussien est attendue pour des largeurs homogènes,  $\hbar/\tau_c$ , située entre 50  $\mu\text{eV}$  et 5 meV. La largeur de trou spectral que nous obtenons de  $\Gamma_{hb} = 27 \pm 2$  meV à  $T = 5$  K pourrait indiquer un régime de perturbations lentes, avec un profil gaussien d'absorption.

Remarquons néanmoins qu'à la différence des études citées ci-dessus, nous étudions des transitions intrabandes. La relaxation de cohérence par diffusion spectrale repose sur la perte de la phase (ou de la cohérence) due à la fluctuation des énergies de transition, causée par effet Stark provenant de l'environnement électrostatique fluctuant. Les transitions interbandes impliquent des niveaux de trous et d'électrons qui sont de charges opposées. Quant aux transitions intrabandes de conduction, elles impliquent uniquement les niveaux électroniques, on s'attend donc à un effet Stark moins important et un effet de la diffusion spectrale, a priori, moins marqué que pour des transitions interbandes. Cependant il ne faut pas négliger la présence de dopage dans nos échantillons qui constitue une source de fluctuation supplémentaire.

### 2.4.5 Dépendance de l'amplitude du signal en intensité d'excitation

La figure 2.21 montre l'évolution de l'amplitude du signal de transmission différentielle  $\Delta T/T$  mesuré à  $\lambda_s = \lambda_p = 1550$  nm (800 meV) en fonction de l'intensité de pompe.

Dans le cas simple de référence du système à deux niveaux (voir équation 1.40 du chapitre 1), l'amplitude du signal de hole-burning dépend linéairement de l'intensité d'excitation si  $I \ll I_s$ . Au lieu de cette linéarité, nous avons observé avec nos boîtes quantiques GaN/AlN une dépendance de l'amplitude du signal nonlinéaire en *racine carrée* de l'intensité d'excitation. Ce comportement indique l'existence d'un processus de relaxation de population avec une efficacité proportionnelle au carré de la population électronique  $n^2$  du niveau excité. En effet si un processus quadratique domine la dynamique de relaxation de la population, la valeur stationnaire de  $n$  sera, comme nous allons le montrer, proportionnelle à la racine carrée de l'intensité de pompage.

Considérons un système à deux niveaux de population  $N_1$  et  $N_2$ , auquel s'ajoute un troisième niveau de population  $N_3$ . Dans une relaxation de type Auger (voir figure 2.22), l'interaction de deux électrons du niveau 2 envoie l'un au niveau 3 et l'autre au niveau fondamental 1. Depuis le niveau 3, l'électron peut relaxer vers

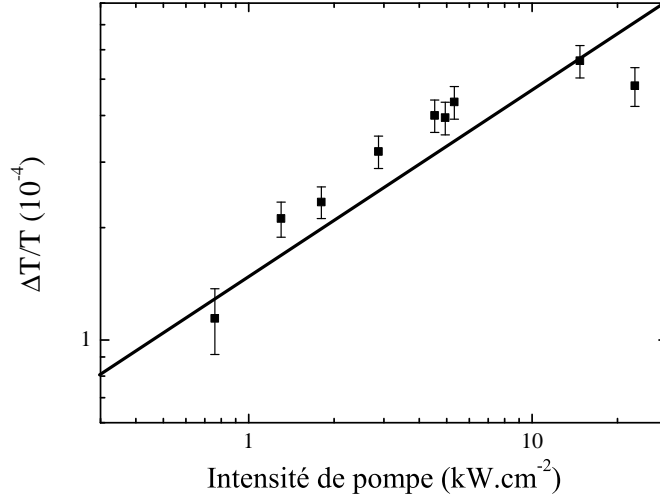


FIGURE 2.21 – *Dépendance de l'amplitude du signal de la transmission différentielle en fonction de l'intensité de pompe, à  $T = 5$  K. La droite rouge a pour pente  $1/2$  ( $\log_{10}(\Delta T/T) = I_p/2 + cte$ ).*

le niveau 2 (cas que nous appellerons  $\alpha$ , schéma de gauche de la figure 2.22), soit vers le niveau 1 (cas  $\beta$ , schéma de droite de la figure 2.22).

Ainsi, le bilan des mécanismes régissant l'évolution des populations électroniques dans ce système est le suivant :

- l'excitation de l'électron du niveau 1 au niveau 2, avec un taux de pompage  $P$ .
- la relaxation spontanée du niveau 2 vers le niveau 1, de taux  $R_2$ .
- le processus Auger, de taux  $r$ .
- la relaxation spontanée du niveau 3, de taux  $R_3$ , soit vers le niveau 2, soit vers le niveau 1.

Nous distinguons alors les deux cas de figure,  $\alpha$  et  $\beta$ , en fonction de la façon dont se produit la relaxation du niveau 3 :

### Cas $\alpha$ – relaxation du niveau 3 vers le niveau 2

Cette situation est illustrée dans la partie gauche de la figure 2.22. Le pompage optique fait passer les électrons du niveau 1 au niveau 2 avec un taux  $P(N_1 - N_2)$ . Les électrons relaxent spontanément du niveau 2 vers le niveau 1 avec un taux  $R_2 N_2$  et du niveau 3 vers le niveau 2 avec un taux  $R_3 N_3$ . Par les processus Auger, les électrons sont diffusés du niveau 2 vers les niveaux 1 et 3 avec un taux  $r N_2^2$ . La population totale est prise comme unité :  $N_1 + N_2 + N_3 = 1$ . Les équations d'évolution des populations présentées au chapitre 1 (équation 1.1) pour un système

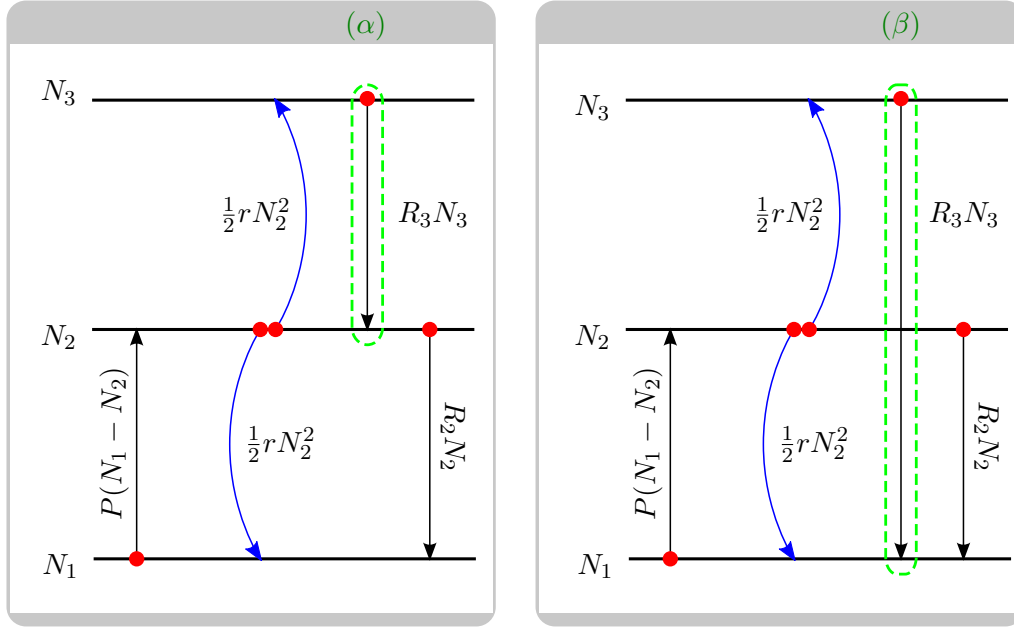


FIGURE 2.22 – Mécanismes de relaxation électroniques dans un système à deux niveaux couplé avec un troisième niveau par un processus de type Auger. Les électrons sont pompés du niveau 1 vers le niveau 2 avec un taux  $P(N_1 - N_2)$ , puis relaxés du niveau 2 vers le niveau 1 avec un taux  $R_2 N_2$ . Deux électrons du niveau 2 peuvent se rencontrer dans un processus Auger qui envoie l'un au niveau 3 et l'autre au niveau fondamental 1. Les électrons du niveau 3 peuvent relaxer, de taux  $R_3 N_3$ , soit vers le niveau 2 (cas  $\alpha$ ), soit vers le niveau 1 (cas  $\beta$ ).

à deux niveaux doivent être modifiées en conséquence et s'écrivent alors :

$$\frac{dN_3}{dt} = \frac{1}{2} r N_2^2 - R_3 N_3 \quad (2.11a)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = P(N_1 - N_2) - r N_2^2 - R_2 N_2 + R_3 N_3 \quad (2.11b)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -P(N_1 - N_2) + \frac{1}{2} r N_2^2 + R_2 N_2 \quad (2.11c)$$

Dans nos expériences sous excitation continue, nous sommes en régime stationnaire  $dN_i/dt = 0$ . En résolvant les équations 2.11 nous trouvons :

$$N_2 = \frac{2P}{2P + R_2 + \sqrt{(2P + R_2)^2 + 2Pr(1 + P/R_3)}} \quad (2.12a)$$

$$= \frac{S}{S + 1 + \sqrt{(S + 1)^2 + \frac{2Pr(1 + P/R_3)}{R_2^2}}} \quad (2.12b)$$

$$N_3 = \frac{1}{2R_3} r N_2^2 \quad (2.12c)$$

où  $S = 2P/R_2$  comme nous l'avons vu au chapitre 1. On remarquera que pour  $r = 0$ , on retrouve les expressions 1.2 (page 18) du chapitre précédent.

**Cas  $\beta$  – relaxation du niveau 3 vers le niveau 1**

Dans ce cas, les équations d'évolution s'écrivent :

$$\frac{dN_3}{dt} = \frac{1}{2}rN_2^2 - R_3N_3 \quad (2.13a)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = P(N_1 - N_2) - rN_2^2 - R_2N_2 \quad (2.13b)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -P(N_1 - N_2) + \frac{1}{2}rN_2^2 + R_2N_2 + R_3N_3 \quad (2.13c)$$

La solution pour  $N_2$  est alors :

$$N_2 = \frac{2P}{2P + R_2 + \sqrt{(2P + R_2)^2 + 2Pr(2 + P/R_3)}} \quad (2.14a)$$

$$= \frac{S}{S + 1 + \sqrt{(S + 1)^2 + \frac{2Pr(2 + P/R_3)}{R_2^2}}} \quad (2.14b)$$

La relation entre  $N_3$  et  $N_2$  reste inchangée.

**Résumé – cas général**

La seule différence entre les cas  $\alpha$  et  $\beta$  apparaît au dénominateur des expressions de  $N_2$  où le terme  $(1 + P/R_3)$  est remplacé par  $(2 + P/R_3)$ . Notons ce terme par  $g + P/R_3$  avec  $g = 1$  (cas  $\alpha$ ) ou  $g = 2$  (cas  $\beta$ ). La solution générale s'écrit :

$$N_2 = \frac{S}{S + 1 + \sqrt{(S + 1)^2 + \frac{2Pr(g + P/R_3)}{R_2^2}}} \quad (2.15)$$

Nous allons montrer que dans certaines conditions le processus Auger peut entraîner une variation de transmission du système proportionnelle à  $\sqrt{P}$ . En effet, si le terme  $2Pr g/R_2^2$  prévaut sur le reste, alors :

$$N_2 \sim \frac{S}{\sqrt{2Pr g/R_2^2}} = \sqrt{\frac{2P}{gr}} \quad (2.16)$$

Pour que cela soit le cas, il faut que les deux conditions suivantes soient remplies :

$$2gPr/R_2^2 \gg (S + 1)^2 \quad (2.17a)$$

$$g \gg P/R_3 \quad (2.17b)$$

La condition 2.17b revient à dire que  $P \ll R_3$ . Quand  $S \ll 1$ , la condition 2.17a est équivalente à  $\sqrt{rP} \gg R_2$ . D'autre part, comme nous l'avons présenté dans le chapitre 1, l'absorption est proportionnelle à la différence de population entre les niveaux 1 et 2. La transmission différentielle est donc proportionnelle à la variation de la différence de population quand on passe d'une situation sans pompage à une

situation où la pompe est présente. Sans pompage, tous les électrons se trouvent au niveau fondamental et  $N_1 = 1$ ,  $N_2 = N_3 = 0$ . Donc :

$$\Delta T \propto \Delta(N_1 - N_2) = 2N_2 + N_3 \quad (2.18)$$

Pour que  $\Delta T$  soit proportionnel à  $N_2$ , il suffit que  $N_3/N_2 \ll 1$ , donc que  $\sqrt{rP} \ll R_3$ .

En résumé, les conditions sont les suivantes :

$$P \ll R_3 \quad (2.19)$$

$$R_2 \ll \sqrt{rP} \ll R_3 \quad (2.20)$$

Il faut donc (1) que processus Auger soit le processus le plus efficace pour dépeupler le niveau 2, et (2) que la relaxation du niveau 3 soit suffisamment rapide pour que ce niveau ne soit pas peuplé significativement.

Le temps de diffusion Auger a été estimé à quelques dizaines de *fs* voire une picoseconde dans les boîtes quantiques InAs/GaAs [2.79]. La première hypothèse semble donc raisonnable, compte tenu des temps de vie radiatifs de l'ordre de la nanoseconde. Il est plus difficile de commenter la deuxième hypothèse, mais si le niveau 3 fait partie d'un continuum d'états libres, la population correspondante sera a priori très faible.

### 2.4.6 Largeur homogène d'absorption

La relation entre la largeur spectrale de hole-burning,  $\Gamma_{\text{hb}}$ , obtenue dans une expérience de saturation et la largeur homogène,  $\gamma$ , du système considéré a été obtenue au *chapitre saturation*, pour le cas de référence d'un ensemble de systèmes à deux niveaux. Nos observations expérimentales nous amènent à considérer le cas d'un profil gaussien d'absorption et une dépendance en racine carrée de la puissance d'excitation du signal de transmission différentielle, et de fait à réviser la relation entre  $\Gamma_{\text{hb}}$  et  $\gamma$  obtenue au chapitre précédent.

L'absorption homogène non-saturée d'un système individuel s'écrit, en supposant un profil gaussien :

$$\alpha(\omega, \omega_0) = n\alpha_0 e^{-\frac{(\omega - \omega_0)^2 \ln 2}{(\gamma/2)^2}} \quad (2.21)$$

où  $\omega_0$  est la fréquence de résonance du système. Le coefficient  $\ln 2$  est introduit afin que  $\gamma$  corresponde à la largeur à mi-hauteur du spectre.

Si l'on suppose un profil gaussien pour le taux de pompage celui-ci s'écrit :

$$P(\omega_0, \omega_p) = P_0 e^{-\frac{(\omega_0 - \omega_p)^2 \ln 2}{(\gamma_s/2)^2}} \quad (2.22)$$

où  $\omega_p$  est la fréquence de la pompe et  $P_0$  l'amplitude du pompage, proportionnelle à l'intensité d'excitation.

Dans notre modèle de relaxation dominée par l'effet Auger, la variation de la différence de population  $\delta N = \delta(N_1 - N_2)$  entre les deux niveaux 1 et 2 est proportionnelle à la racine du taux de pompage :



$$\delta N \simeq 2N_2 \propto \sqrt{\frac{2P}{gr}} \quad (2.23)$$

Ainsi la variation d'absorption s'écrit :

$$\Delta\alpha(\omega, \omega_0) \propto \delta N \cdot e^{-\frac{(\omega-\omega_0)^2 \ln 2}{(\gamma/2)^2}} \quad (2.24)$$

$$\propto \sqrt{P(\omega_0, \omega_p)} \cdot e^{-\frac{(\omega-\omega_0)^2 \ln 2}{(\gamma/2)^2}} \quad (2.25)$$

$$\propto e^{-\frac{(\omega_0-\omega_p)^2 \ln 2}{2(\gamma_s/2)^2}} \cdot e^{-\frac{(\omega-\omega_0)^2 \ln 2}{(\gamma/2)^2}} \quad (2.26)$$

La variation d'absorption pour l'ensemble des systèmes s'obtient en sommant, comme lors du chapitre précédent, sur toute la distribution inhomogène, supposée gaussienne, dont la largeur est très grande devant la largeur homogène.

$$\Delta\tilde{\alpha} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta\alpha(\omega, \omega_0) g(\omega_0) d\omega_0 \quad (2.27)$$

où  $g(\omega_0) = n_0 \exp[-(\omega_0 - \omega_g)^2/\delta^2]$  est la distribution statistique de l'ensemble considéré.

Comme au chapitre 1, nous pouvons sortir cette distribution de l'intégrale en prenant sa valeur en  $\omega_0 = \omega$ . La variation du coefficient d'absorption à la fréquence  $\omega$  induite par une pompe à la fréquence  $\omega_p$  sera alors donnée par

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\alpha}(\omega, \omega_p) &= 2\sigma_0 n_0 \sqrt{\frac{2P_0}{gr}} e^{-\frac{(\omega-\omega_g)^2}{\delta^2}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(\omega-\omega_0)^2 \ln 2}{\gamma^2}} e^{-\frac{(\omega_0-\omega_p)^2 \ln 2}{2\gamma_s^2}} d\omega_0 \end{aligned} \quad (2.28)$$

$$= C \cdot e^{-\frac{(\omega-\omega_p)^2 \ln 2}{\gamma^2 + 2\gamma_s^2}} \quad (2.29)$$

où

$$C = 4\sigma_0 n_0 \sqrt{\frac{\pi P_0}{gr}} \frac{\gamma \gamma_s}{\sqrt{\gamma^2 + 2\gamma_s^2}} e^{-\frac{(\omega-\omega_g)^2}{\delta^2}}$$

On obtient alors une absorption différentielle gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est

$$\Gamma_{hb} = \sqrt{\gamma^2 + 2\gamma_s^2} \quad (2.30)$$

et pour  $S \ll 1$ ,  $\Gamma_{hb} \sim \gamma\sqrt{3}$ .

Les mesures d'absorption saturée que nous avons effectuées à  $T = 10$  K nous donnent pour la largeur homogène de la transition intrabande considérée une valeur de  $\gamma = \Gamma_{hb}/\sqrt{3} \sim 16$  meV. Si nous avons considéré que cette transition correspondait exactement à un système à deux niveaux nous aurions trouvé  $\gamma = \Gamma_{hb}/2 \sim 14$  meV. Les valeurs trouvées pour ces deux hypothèses ne sont, en fait, pas trop différentes. Des expériences de type pompe-sonde résolues en temps ont été réalisées sur

cette transition, pour les mêmes boîtes quantiques à température ambiante [2.65]. Elles ont permis d'obtenir une valeur de  $\sim 160$  fs pour le temps  $T_1$  de relaxation de la population. Si le déphasage de la transition était uniquement dû à la relaxation de population dans un système à deux niveaux, on aurait obtenu  $T_2 = 2T_1 \simeq 320$  fs, ce qui correspond à une largeur spectrale homogène pour cette transition à 300 K donnée par  $2\hbar/T_2 = \hbar/T_1 \simeq 4$  meV. Cette valeur est bien inférieure à la valeur que nous mesurons à 10K. Ceci indique que d'autres mécanismes sont responsables de la perte de cohérence. La largeur homogène que nous avons mesurée ( $\sim 16$  meV) confirme donc le rôle déterminant des processus purement déphasants dans la décohérence de la transition  $s - p_z$ .

Rappelons que le profil spectral gaussien suggère que nous sommes dans un régime où l'environnement des boîtes fluctue très lentement par rapport aux temps  $T_1$  et  $T_2$ . La diffusion spectrale, qui est un processus purement déphasant, pourrait apporter un élément de réponse à la relaxation de cohérence de la transition  $s - p_z$ .

### 2.4.7 Élargissement homogène en puissance et en température

Nous n'avons pas observé une évolution de la largeur homogène d'absorption en fonction de l'intensité d'excitation. En accord avec les conclusions précédentes, nous concluons qu'à la différence de la relaxation de population, la relaxation de la cohérence n'est pas dominée par la diffusion électron-électron.

Par ailleurs, la figure 2.23 montre la dépendance de la largeur homogène en fonction de la température pour  $T = 5$  K, 10 K, 20 K et 30 K. Au-delà de 30 K, le bruit devient trop élevé, ce qui rend la mesure de la largeur homogène impossible. Ainsi le système présente un élargissement spectral de  $\sim 4$  meV entre 5 K et 30 K. Des phénomènes tels que le couplage aux phonons et la diffusion spectrale peuvent y contribuer, nous allons commenter leurs éventuels rôles dans le cas des boîtes quantiques GaN/AlN, en passant en revue des travaux récents, effectués notamment sur des boîtes quantiques InAs/GaAs.

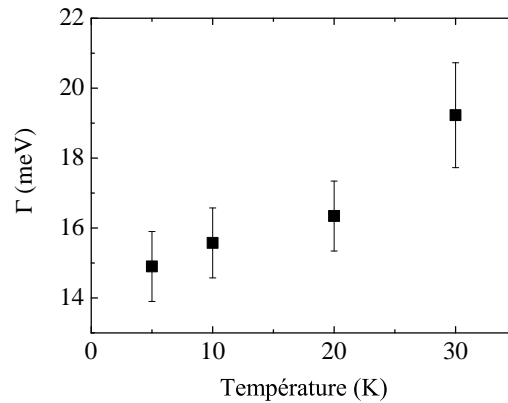


FIGURE 2.23 – Évolution de la largeur homogène d'absorption intrabande en fonction de la température entre 5 K et 30 K.

### 2.4.8 Décohérence assistée par phonons

Les phonons sont des modes de vibration collective du réseau d'ions dans un cristal. Les vibrations sont caractérisées par leur vecteur d'onde  $\vec{q}$ . Dans le cas où la maille cristalline élémentaire est composée de 2 atomes, les modes dans lesquels les deux atomes oscillent en phase sont appelés les phonons acoustiques. Les phonons optiques quant à eux correspondent à des modes où les deux atomes oscillent en opposition de phase. Pour chacune de ces deux catégories de phonon, il y a 3 modes de vibrations, 2 transverses (TA pour des phonons acoustique, TO pour des phonons optiques) et 1 longitudinal (LA ou LO). Au voisinage du centre de la 1ère zone de Brillouin (1ZB), la dispersion des phonons acoustiques est linéaire :

$$\hbar\omega_{ac} = \hbar v_s q \quad (2.31)$$

où  $v_s$  est la vitesse du son dans le matériau.

Les phonons optiques ont une énergie presque constante en centre de zone. Dans AlN,  $\hbar\omega_{TO} \sim 80$  meV et  $\hbar\omega_{LO} \sim 112$  meV ; dans GaN,  $\hbar\omega_{TO} \sim 69$  meV et  $\hbar\omega_{LO} \sim 92$  meV [2.80–2.82].

Dans les boîtes quantiques, les phonons peuvent se coupler aux transitions électroniques par différents mécanismes originaux.

#### Les ailes de phonons acoustique

Mis en évidence par Besombes et al [2.83], il s'agit d'un processus d'ordre 1 : la transition excitonique fondamentale depuis le premier état excité  $|e\rangle$  vers l'état vide d'exciton  $|g\rangle$  peut se faire soit en émettant, soit en absorbant des phonons acoustiques. À basse température, les modes de phonon sont peu peuplés, ainsi l'état  $|e\rangle$  est essentiellement vide en phonon. Depuis cet état, le système peut arriver à un état  $|g\rangle$  habillé de 0, 1, 2, 3... phonons – une aile de phonons apparaît du côté basse énergie de la raie. La raie correspondant à l'émission d'aucun phonon s'appelle la raie à zéro phonon (ZPL pour “zero-phonon line”) .

À mesure que la température augmente, les modes de phonons acoustiques se peuplent et l'état  $|e\rangle$  peut relaxer vers l'état  $|g\rangle$  en absorbant des phonons, entraînant l'apparition d'une aile de phonon du côté haute énergie du spectre. Ainsi le spectre de photoluminescence, qui est asymétrique à basse température, devient symétrique pour des température à partir de 50 K [2.84].

Dans notre cas particulier, le rôle que jouent les ailes de phonons acoustiques ne peut être confirmé de façon claire – la plage spectrale réduite ne permet pas une analyse du profil spectral concluante.

#### Élargissement de la raie à zéro phonon

Des phonons acoustiques et des phonons optiques se couplent différemment à la transition optique. Pour des **phonons acoustiques**, le couplage peut se manifester sous deux formes : 1. par l'effet piézoélectrique et 2. via le potentiel de déformation. Le premier est provoqué par le couplage au champ électrique créé par les contraintes dans des matériaux polaires. Le deuxième traduit l'effet de la perturbation de

l'arrangement cristallin, donc le potentiel cristallin vu par les électrons, qui modifie la structure de bande. Le terme de couplage est proportionnel à  $\vec{q} \cdot \vec{e}$  où  $\vec{e}$  est un vecteur unitaire dans la direction du déplacement atomique engendré par les phonons. Ainsi, le couplage est maximal pour les modes longitudinaux.

Quant aux **phonons optiques** il existe aussi deux types de couplage : 1. le potentiel cristallin de déformation qui modifie la structure de bande, et 2. l'interaction de type Fröhlich [2.85, 2.86], qui est analogue à l'effet piézoélectrique : dans une interaction de type Fröhlich, deux ions oscillant *en opposition de phase* dans une maille cristalline vont générer un champ macroscopique qui se couple avec les électrons.

Dans des nanostructures 2D (puits quantiques) et pour des température allant de 10 K à 300 K, l'élargissement thermique de la ZPL assisté par des phonons peut s'exprimer par la loi suivante :

$$\gamma(T) = \gamma_0 + aT + \frac{b}{e^{\frac{\hbar\omega_{LO}}{kT}} - 1} \quad (2.32)$$

$\gamma_0$  est la largeur spectrale à température nulle. Le terme  $aT$  est attribué au couplage aux phonons acoustiques (faibles énergies) et le dernier terme  $b/[\exp(\hbar\omega_{LO}/kT) - 1]$  à des phonons optiques (hautes énergies). À très basse température, les états de phonon optique sont peu occupés, les phonons acoustiques dominent et l'élargissement est linéaire. Au-delà de  $\sim 100$  K, les phonons optiques sont prédominants et l'élargissement devient exponentiel.

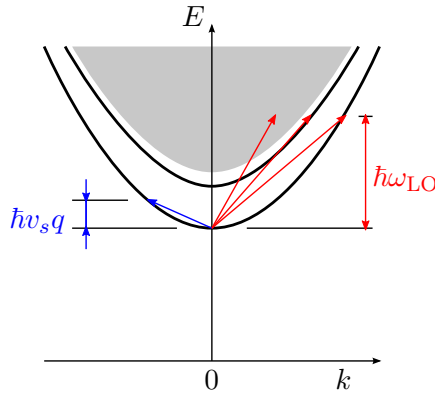


FIGURE 2.24 – *Diffusion assistée par phonons LO et phonons acoustiques.*

Dérivée à partir de la règle d'or de Fermi qui traite le couplage entre un niveau discret et un continuum, cette formule apparaît cependant toujours valable expérimentalement pour des températures allant de 10 K à 60 K pour le cas des boîtes quantiques où les niveaux sont discrétisés [2.87–2.90]. L'énergie des phonons optiques doit être remplacée par l'énergie d'activation du polaron  $\Delta E$  de valeur comparable [2.91] :

$$\gamma(T) = \gamma_0 + aT + b \frac{1}{e^{\frac{\Delta E}{kT}} - 1} \quad (2.33)$$

À basse température (10–40 K), l'élargissement est linéaire en température, avec un coefficient  $a$  de quelques dixièmes de  $\mu\text{eV}\cdot\text{K}^{-1}$  (pour des boîtes quantiques InGaAs/GaAs) et généralement inférieur au cas des puits quantiques. Les phonons acoustiques ont donc un moindre effet sur des boîtes quantiques. Quant aux phonons optiques, dominant au-dessus de 50 K, l'énergie d'activation est trouvée variable d'une boîte à l'autre, mais de valeur autour de quelques meV [2.87].

Dans notre cas, l'élargissement dû aux phonons optiques serait aussi négligeable. En effet, si on suppose une énergie d'activation  $\Delta E$  comparable à des valeurs trouvées précédemment, le terme dû aux phonons optiques est toujours négligeable pour des températures entre 5 et 30 K. Par ailleurs, l'énergie des phonons optiques dans GaN et AlN ( $\sim 90$  meV) correspond à une température d'environ 1000 K.

Ainsi, seuls *les phonons acoustiques* pourraient contribuer à l'élargissement. Dans leur étude [2.92, 2.93], E. Zibik et T. Grange et al. proposent un modèle microscopique de la relaxation des polarons (couplage fort entre des électrons et des phonons LO), qui explique la relaxation électronique intrabande  $s-p_x$  ou  $s-p_y$  par l'émission des phonons acoustiques et l'anharmonicité des polarons.

Cependant, malgré la différence entre les systèmes étudiés (GaN/AlN et InAs/GaAs), l'élargissement de 5 meV entre 5 et 30 K dans notre cas, ce qui est 2 ordres de grandeur plus élevé que dans les boîtes quantiques InAs/GaAs, ne pourrait pas être expliqué par ce modèle. Ceci nous ramène à la diffusion spectrale qui est déjà évoquée dans la section 2.4.4 pour expliquer un profil spectral gaussien.

### Élargissement induit par la diffusion spectrale

Ce phénomène reflète la nature fluctuante de l'environnement électrostatique, qui fait varier aléatoirement les niveaux électroniques de la boîte quantique. La fluctuation de l'environnement peut être induite par le piégeage/dépiégeage des porteurs de charge dans des niveaux d'impureté autour de la boîte [2.76]. À cause de cette fluctuation, les niveaux électroniques et ainsi les énergies de transition subissent une modulation aléatoire, caractérisée par l'amplitude  $\Sigma$  et le temps de corrélation  $\tau_c$ . La fluctuation aléatoire de l'énergie de transition a une conséquence qui est la perte progressive de la mémoire de la phase, c'est-à-dire la décohérence du système. (Rappelons que l'évolution de la phase est liée à l'énergie  $\hbar\omega$  :  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$ ).

Cependant, il faut souligner que nous étudions des transitions intrabandes, le déplacement des niveaux électroniques par effet Stark se ferait dans le même sens, ce qui réduit l'effet ; tandis que dans des transitions interbandes, l'effet serait augmenté puisqu'il s'agit des porteurs de charges opposées.

## 2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté nos résultats de mesure par spectroscopie de saturation de la largeur homogène d'absorption intrabande  $s-p_z$  à  $1,55 \mu\text{m}$  dans les boîtes quantiques GaN/AlN. La largeur spectrale de hole-burning ultra-large

$\Gamma_{\text{hb}} \sim 27$  meV suggère l'importance de la diffusion spectrale, ce qui est cohérent avec le profil gaussien observé. Nous avons aussi constaté une dépendance en racine carrée de l'amplitude du signal en fonction de la puissance d'excitation, ce qui indique des processus de relaxation de type Auger. Nous avons ainsi construit un modèle microscopique simple, dérivé des équation d'évolution pour un système à deux niveaux en ajoutant un processus Auger pour expliquer ces résultats.

Compte tenu de la dépendance en racine carrée et du profil spectral gaussien, nous avons révisé la relation entre la largeur spectrale de hole-burning et la largeur d'absorption homogène. Nous avons montré que dans ce cas,  $\Gamma_{\text{hb}} = \sqrt{\gamma^2 + 2\gamma_s^2} \sim \gamma\sqrt{3}$  à faible saturation. Ainsi, la largeur homogène d'absorption est de  $\sim 15$  meV à  $T = 5$  K.

Le rôle des phonons acoustiques et de la diffusion spectrale a été discuté en étudiant la dépendance de la largeur spectrale en fonction de la puissance d'excitation et de la température.

## Bibliographie

- [2.1] H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu, and I. Akasaki, "P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI)," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 28, pp. 2112–2114, 1989. 9, 58
- [2.2] I. Akasaki, H. Amano, M. Kito, and K. Hiramatsu, "Photoluminescence of Mg-doped p-type GaN and electroluminescence of GaN pn junction LED," *Journal of luminescence*, vol. 48, pp. 666–670, 1991. 9, 58, 60
- [2.3] K. Kishino, A. Kikuchi, H. Kanazawa, and T. Tachibana, "Intersubband absorption at  $\lambda \approx 1.2\text{-}1.6$   $\mu\text{m}$  in GaN/AlN multiple quantum wells grown by rf-plasma molecular beam epitaxy," *Physica status solidi. A. Applied research*, vol. 192, pp. 124–128, 2002. 58
- [2.4] K. Hiramatsu, "Epitaxial lateral overgrowth techniques used in group III nitride epitaxy," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 13, p. 6961, 2001. 58
- [2.5] Z. Zytkiewicz, "Laterally overgrown structures as substrates for lattice mismatched epitaxy," *Thin Solid Films*, vol. 412, pp. 64–75, 2002. 58
- [2.6] I. Vurgaftman and J. Meyer, "Band parameters for nitrogen-containing semiconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, p. 3675, 2003. 59, 60, 61
- [2.7] B. Daudin, J. Rouvière, and M. Arlery, "Polarity determination of GaN films by ion channeling and convergent beam electron diffraction," *Applied Physics Letters*, vol. 69, pp. 2480–2482, 1996. 59
- [2.8] X. Shen, T. Ide, S. Cho, M. Shimizu, S. Hara, and H. Okumura, "Stability of N-and Ga-polarity GaN surfaces during the growth interruption studied by reflection high-energy electron diffraction," *Applied Physics Letters*, vol. 77, p. 4013, 2000. 59

- [2.9] C. Adelmann, J. Brault, D. Jalabert, P. Gentile, H. Mariette, G. Mula, and B. Daudin, “Dynamically stable gallium surface coverages during plasma-assisted molecular-beam epitaxy of (0001) GaN,” *Journal of Applied Physics*, vol. 91, p. 9638, 2002. 59
- [2.10] E. Monroy, E. Sarigiannidou, F. Fossard, N. Gogneau, E. Bellet-Amalric, J. Rouvière, S. Monnoye, H. Mank, and B. Daudin, “Growth kinetics of N-face polarity GaN by plasma-assisted molecular-beam epitaxy,” *Applied Physics Letters*, vol. 84, p. 3684, 2004. 59
- [2.11] B. Min, C. Chan, and K. Ho, “First-principles total-energy calculation of gallium nitride,” *Physical Review B*, vol. 45, pp. 1159–1162, 1992. 59
- [2.12] A. Rubio, J. Corkill, M. Cohen, E. Shirley, and S. Louie, “Quasiparticle band structure of AlN and GaN,” *Physical Review B*, vol. 48, pp. 11810–11816, 1993. 59
- [2.13] S. Pugh, D. Dugdale, S. Brand, and R. Abram, “Electronic structure calculations on nitride semiconductors,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 14, p. 23, 1999. 59
- [2.14] M. Goano, E. Bellotti, E. Ghillino, G. Ghione, and K. Brennan, “Band structure nonlocal pseudopotential calculation of the III-nitride wurtzite phase materials system. Part I. Binary compounds GaN, AlN, and InN,” *Journal of Applied Physics*, vol. 88, p. 6467, 2000. 59
- [2.15] J. Wagner and F. Bechstedt, “Properties of strained wurtzite GaN and AlN : Ab initio studies,” *Physical Review B*, vol. 66, p. 115202, 2002. 59
- [2.16] N. Christensen and I. Gorczyca, “Optical and structural properties of III-V nitrides under pressure,” *Physical Review B*, vol. 50, pp. 4397–4415, 1994. 60
- [2.17] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, “High-power GaN pn junction blue-light-emitting diodes,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 30, p. 1998, 1991. 60
- [2.18] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, “High-brightness In-GaN blue, green and yellow light-emitting diodes with quantum well structures,” *Japanese journal of applied physics, part 2 : Letters*, vol. 34, p. 797, 1995. 60
- [2.19] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, “High-power InGaN single-quantum-well-structure blue and violet light-emitting diodes,” *Applied Physics Letters*, vol. 67, p. 1868, 1995. 60
- [2.20] A. Collins, E. Lightowers, and P. Dean, “Lattice vibration spectra of aluminum nitride,” *Physical Review*, vol. 158, pp. 833–838, 1967. 61
- [2.21] A. Barker Jr and M. Ilegems, “Infrared lattice vibrations and free-electron dispersion in GaN,” *Physical Review B*, vol. 7, pp. 743–750, 1973. 61
- [2.22] W. J. Meng, “Properties of group III nitrides, Edgar, J.H.,” Institution of Electrical Engineers, 1994. 61
- [2.23] J. Muth, J. Lee, I. Shmagin, R. Kolbas, H. Casey Jr, B. Keller, U. Mishra, and S. DenBaars, “Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy,



- and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements,” *Applied Physics Letters*, vol. 71, p. 2572, 1997. 61
- [2.24] V. Bougrov, M. Levinshstein, S. Rumyantsev, and A. Zubrilov, “Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe,” *Eds. Levinshstein ME, Rumyantsev SL, Shur MS, John Wiley & Sons, Inc., New York*, 2001. 61
- [2.25] Y. e. a. Goldberg, “Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe,” *Eds. Levinshstein ME, Rumyantsev SL, Shur MS, John Wiley & Sons, Inc., New York*, 2001. 61
- [2.26] R. Hui, S. Taherion, Y. Wan, J. Li, S. Jin, J. Lin, and H. Jiang, “GaN-based waveguide devices for long-wavelength optical communications,” *Applied Physics Letters*, vol. 82, p. 1326, 2003. 61
- [2.27] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, “Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides,” *Physical Review B*, vol. 56, pp. 10024–10027, 1997. 62
- [2.28] C. Adelmann, M. Arlery, B. Daudin, G. Feuillet, G. Fishman, L. Dang, H. Mariette, N. Pelekanos, J. Rouvière, J. Simon, *et al.*, “Structural and optical properties of self-assembled GaN/AlN quantum dots,” *Comptes Rendus de l’Académie des Sciences-Series IV-Physics*, vol. 1, pp. 61–69, 2000. 63
- [2.29] C. Adelmann, E. Sarigiannidou, D. Jalabert, Y. Hori, J. Rouviere, B. Daudin, S. Fanget, C. Bru-Chevallier, T. Shibata, and M. Tanaka, “Growth and optical properties of GaN/AlN quantum wells,” *Applied Physics Letters*, vol. 82, p. 4154, 2003. 63
- [2.30] V. Fiorentini, F. Bernardini, and O. Ambacher, “Evidence for nonlinear macroscopic polarization in III–V nitride alloy heterostructures,” *Applied Physics Letters*, vol. 80, p. 1204, 2002. 63
- [2.31] V. Fiorentini, F. Bernardini, F. Della Sala, A. Di Carlo, and P. Lugli, “Effects of macroscopic polarization in III-V nitride multiple quantum wells,” *Physical Review B*, vol. 60, pp. 8849–8858, 1999. 63
- [2.32] J. Simon, “Direct comparison of recombination dynamics in cubic and hexagonal GaN/AlN quantum dots,” *Physical Review B*, vol. 68, no. 3, 2003. 63
- [2.33] R. Bardoux, T. Bretagnon, T. Guillet, P. Lefebvre, T. Taliercio, P. Valvin, B. Gil, N. Grandjean, B. Damilano, A. Dussaigne, and J. Massies, “Radiative lifetime in wurtzite GaN/AlN quantum dots,” *physica status solidi (c)*, vol. 4, no. 1, pp. 183–186, 2007. 63
- [2.34] Y. Kawakami, K. Nishizuka, D. Yamada, A. Kaneta, M. Funato, Y. Narukawa, and T. Mukai, “Efficient green emission from (1122) InGaN/GaN quantum wells on GaN microfacets probed by scanning near field optical microscopy,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 26, p. 261912, 2007. 63
- [2.35] G. E. Dialynas, G. Deligeorgis, M. Zervos, and N. T. Pelekanos, “Internal field effects on the lasing characteristics of InGaN/GaN quantum well lasers,” *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 11, p. 113101, 2008. 63



- [2.36] P. K. Kandaswamy, F. Guillot, E. Bellet-Amalric, E. Monroy, L. Nevou, M. Tchernycheva, A. Michon, F. H. Julien, E. Baumann, F. R. Giorgetta, D. Hofstetter, T. Remmele, M. Albrecht, S. Birner, and L. S. Dang, “GaN/AlN short-period superlattices for intersubband optoelectronics : A systematic study of their epitaxial growth, design, and performance,” *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 9, p. 093501, 2008. 63
- [2.37] H. Shen, M. Wraback, H. Zhong, A. Tyagi, S. P. DenBaars, S. Nakamura, and J. S. Speck, “Unambiguous evidence of the existence of polarization field crossover in a semipolar InGaN/GaN single quantum well,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 3, p. 033503, 2009. 63
- [2.38] J. J. Wierer, A. J. Fischer, and D. D. Koleske, “The impact of piezoelectric polarization and nonradiative recombination on the performance of (0001) face GaN/InGaN photovoltaic devices,” *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 5, p. 051107, 2010. 63
- [2.39] L. Nevou, F. Julien, M. Tchernycheva, F. Guillot, E. Monroy, and E. Sarigiannidou, “Intraband emission at  $\lambda \approx 1.48 \mu\text{m}$  from GaN/ AlN quantum dots at room temperature,” *Applied Physics Letters*, vol. 92, p. 161105, 2008. 63, 65, 66
- [2.40] B. Daudin, F. Widmann, G. Feuillet, Y. Samson, M. Arlery, and J. Rouvière, “Stranski-Krastanov growth mode during the molecular beam epitaxy of highly strained GaN,” *Physical Review B*, vol. 56, pp. 7069–7072, 1997. 63
- [2.41] F. Widmann, B. Daudin, G. Feuillet, Y. Samson, J. Rouviere, and N. Pelekanos, “Growth kinetics and optical properties of self-organized GaN quantum dots,” *Journal of Applied Physics*, vol. 83, p. 7618, 1998. 9, 63
- [2.42] C. Adelmann, N. Gogneau, E. Sarigiannidou, J. Rouviere, and B. Daudin, “GaN islanding by spontaneous rearrangement of a strained two-dimensional layer on (0001) AlN,” *Applied Physics Letters*, vol. 81, p. 3064, 2002. 63
- [2.43] J. Brown, F. Wu, P. Petroff, and J. Speck, “GaN quantum dot density control by rf-plasma molecular beam epitaxy,” *Applied Physics Letters*, vol. 84, p. 690, 2004. 63
- [2.44] E. Martinez-Guerrero, C. Adelmann, F. Chabuel, J. Simon, N. Pelekanos, G. Mula, B. Daudin, G. Feuillet, and H. Mariette, “Self-assembled zinc blende GaN quantum dots grown by molecular-beam epitaxy,” *Applied Physics Letters*, vol. 77, p. 809, 2000. 64
- [2.45] C. Adelmann, E. Martinez Guerrero, F. Chabuel, J. Simon, B. Bataillou, G. Mula, L. Dang, N. Pelekanos, B. Daudin, G. Feuillet, *et al.*, “Growth and characterisation of self-assembled cubic GaN quantum dots,” *Materials Science and Engineering B*, vol. 82, pp. 212–214, 2001. 64
- [2.46] S. Founta, F. Rol, E. Bellet-Amalric, J. Bleuse, B. Daudin, B. Gayral, H. Mariette, and C. Moisson, “Optical properties of GaN quantum dots grown on nonpolar (11-20) SiC by molecular-beam epitaxy,” *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 171901, 2005. 64

- 
- [2.47] F. Rol, B. Gayral, S. Founta, B. Daudin, J. Eymery, J. Gérard, H. Mariette, L. Dang, and D. Peyrade, “Optical properties of single non-polar GaN quantum dots,” *physica status solidi (b)*, vol. 243, pp. 1652–1656, 2006. 64
  - [2.48] F. Rol, S. Founta, H. Mariette, B. Daudin, L. Dang, J. Bleuse, D. Peyrade, J. Gérard, and B. Gayral, “Probing exciton localization in nonpolar GaN/AlN quantum dots by single-dot optical spectroscopy,” *Physical Review B*, vol. 75, p. 125306, 2007. 64
  - [2.49] J. Simon, N. Pelekanos, C. Adelmann, E. Martinez-Guerrero, R. André, B. Daudin, L. Dang, and H. Mariette, “Direct comparison of recombination dynamics in cubic and hexagonal GaN/AlN quantum dots,” *Physical Review B*, vol. 68, p. 35312, 2003. 64
  - [2.50] F. Guillot, E. Bellet-Amalric, E. Monroy, M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. Julien, T. Remmele, M. Albrecht, T. Shibata, *et al.*, “Si-doped GaN/AlN quantum dot superlattices for optoelectronics at telecommunication wavelengths,” *Journal of Applied Physics*, vol. 100, p. 044326, 2006. 64, 66, 69
  - [2.51] F. Guillot, E. Bellet-Amalric, E. Monroy, M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, L. S. Dang, T. Remmele, M. Albrecht, T. Shibata, and M. Tanaka, “Si-doped GaN/AlN quantum dot superlattices for optoelectronics at telecommunication wavelengths,” *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 4, p. 044326, 2006. 9, 65
  - [2.52] E. Sarigiannidou, E. Monroy, B. Daudin, J. L. Rouvière, and A. D. Andreev, “Strain distribution in GaN/AlN quantum-dot superlattices,” *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 20, p. 203112, 2005. 65, 66
  - [2.53] N. Gogneau, D. Jalabert, E. Monroy, E. Sarigiannidou, J. L. Rouvière, T. Shibata, M. Tanaka, J. M. Gerard, and B. Daudin, “Influence of AlN overgrowth on structural properties of GaN quantum wells and quantum dots grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 2, p. 1104, 2004. 65, 66
  - [2.54] A. Andreev and E. O’Reilly, “Theory of the electronic structure of GaN/AlN hexagonal quantum dots,” *Physical Review B*, vol. 62, pp. 15851–15870, 2000. 66, 67, 68, 71
  - [2.55] A. Andreev and E. O’Reilly, “Optical transitions and radiative lifetime in GaN/AlN self-organized quantum dots,” *Applied Physics Letters*, vol. 79, p. 521, 2001. 66
  - [2.56] A. Andreev, “Theoretical Study of Intersubband Transitions in GaN/AlN Quantum Dots,” in *Proceedings of the 7th International Conference on Intersubband Transitions in Quantum Wells*, 2003. 66, 67, 68
  - [2.57] V. Ranjan, G. Allan, C. Priester, and C. Delerue, “Self-consistent calculations of the optical properties of GaN quantum dots,” *Physical Review B*, vol. 68, p. 115305, 2003. 66
  - [2.58] G. Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*. Editions de Physique, 1988. 69

- [2.59] K. Moumanis, A. Helman, F. Fossard, M. Tchernycheva, A. Lusson, F. Julien, B. Damilano, N. Grandjean, and J. Massies, “Intraband absorptions in GaN/AlN quantum dots in the wavelength range of 1.27–2.4  $\mu\text{m}$ ,” *Applied Physics Letters*, vol. 82, p. 868, 2003. 69
- [2.60] M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, A. Helman, R. Colombelli, F. Julien, F. Guillot, E. Monroy, T. Shibata, and M. Tanaka, “Intraband absorption of doped GaN/ AlN quantum dots at telecommunication wavelengths,” *Applied Physics Letters*, vol. 87, p. 101912, 2005. 69, 70, 71
- [2.61] L. Nevou, *Emission et modulation intersousbande dans les nanostructures de nitures*. Thèse de doctorat, Université Paris-Sud 11, Orsay, 2008. 69
- [2.62] R. Bardoux, T. Guillet, P. Lefebvre, T. Taliercio, T. Bretagnon, S. Rousset, and B. Gil, “Photoluminescence of single GaN/AlN hexagonal quantum dots on si(111) : Spectral diffusion effects,” *Physical Review B*, vol. 74, no. 19, p. 195319, 2006. 71
- [2.63] S. Kako, C. Santori, K. Hoshino, S. Götzinger, Y. Yamamoto, and Y. Arakawa, “A gallium nitride single-photon source operating at 200 k,” *Nature Materials*, vol. 5, no. 11, pp. 887–892, 2006. 71
- [2.64] J. Renard, *Optical properties of GaN quantum dots and nanowires*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, 2009. 71
- [2.65] L. Nevou, J. Mangeney, M. Tchernycheva, F. Julien, F. Guillot, and E. Monroy, “Ultrafast relaxation and optical saturation of intraband absorption of GaN/AlN quantum dots,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, p. 132104, 2009. 9, 28, 29, 71, 85
- [2.66] E. Ippen and C. Shank, “Techniques for measurement,” *Ultrashort Light Pulses*, pp. 83–122, 1984. 75
- [2.67] N. Bloembergen, E. Purcell, and R. Pound, “Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption,” *Phys. Rev.*, vol. 73, p. 679, 1948. 78
- [2.68] P. Anderson, “A mathematical model for the narrowing of spectral lines by exchange or motion,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 9, pp. 316–339, 1954. 78
- [2.69] R. Kubo, “Note on the stochastic theory of resonance absorption,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 9, p. 935, 1954. 78
- [2.70] W. Ambrose and W. Moerner, “Fluorescence spectroscopy and spectral diffusion of single impurity molecules in a crystal,” vol. 349, p. 225. 78
- [2.71] S. Empedocles, D. Norris, and M. Bawendi, “Photoluminescence spectroscopy of single CdSe nanocrystallite quantum dots,” *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3873–3876, 1996. 78
- [2.72] H. Robinson and B. Goldberg, “Light-induced spectral diffusion in single self-assembled quantum dots,” *Physical Review B*, vol. 61, pp. 5086–5089, 2000. 78
- [2.73] V. Türck, S. Rodt, O. Stier, R. Heitz, R. Engelhardt, U. Pohl, D. Bimberg, and R. Steingrüber, “Effect of random field fluctuations on excitonic transitions of individual CdSe quantum dots,” *Physical Review B*, vol. 61, pp. 9944–9947, 2000. 78

- [2.74] I. Favero, A. Berthelot, G. Cassaboïs, C. Voisin, C. Delalande, P. Roussignol, R. Ferreira, and J. Gérard, “Temperature dependence of the zero-phonon linewidth in quantum dots : An effect of the fluctuating environment,” *Physical Review B*, vol. 75, p. 73308, 2007. 16, 30, 78
- [2.75] A. Berthelot, I. Favero, G. Cassaboïs, C. Voisin, C. Delalande, P. Roussignol, R. Ferreira, and J. Gérard, “Unconventional motional narrowing in the optical spectrum of a semiconductor quantum dot,” *Nature Physics*, vol. 2, pp. 759–764, 2006. 16, 30, 78, 79
- [2.76] A. Berthelot, *Diffusion spectrale et rétrécissement par le mouvement dans les boîtes quantiques*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, 2008. 78, 88
- [2.77] A. Uskov, A. Jauho, B. Tromborg, J. Mørk, and R. Lang, “Dephasing times in quantum dots due to elastic LO phonon-carrier collisions,” *Physical Review Letters*, vol. 85, pp. 1516–1519, 2000. 79
- [2.78] Z. Wang, K. Reimann, M. Woerner, T. Elsaesser, D. Hofstetter, J. Hwang, W. Schaff, and L. Eastman, “Optical phonon sidebands of electronic intersubband absorption in strongly polar semiconductor heterostructures,” *Physical Review Letters*, vol. 94, p. 37403, 2005. 79
- [2.79] R. Ferreira and G. Bastard, “Phonon-assisted capture and intradot auger relaxation in quantum dots,” *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 19, p. 2818, 1999. 83
- [2.80] M. Giehler, M. Ramsteiner, O. Brandt, H. Yang, and K. H. Ploog, “Optical phonons of hexagonal and cubic GaN studied by infrared transmission and raman spectroscopy,” *Applied Physics Letters*, vol. 67, no. 6, p. 733, 1995. 86
- [2.81] I. Gorczyca, “Optical phonon modes in GaN and AlN,” *Physical Review B*, vol. 51, no. 17, pp. 11936–11939, 1995. 86
- [2.82] A. G. ni, “Effect of pressure on optical phonon modes and transverse effective charges in GaN and AlN,” *Physical Review B*, vol. 64, no. 3, 2001. 86
- [2.83] L. Besombes, K. Kheng, L. Marsal, and H. Mariette, “Acoustic phonon broadening mechanism in single quantum dot emission,” *Physical Review B*, vol. 63, p. 155307, 2001. 16, 30, 86
- [2.84] I. Favero, G. Cassaboïs, R. Ferreira, D. Darson, C. Voisin, J. Tignon, C. Delalande, G. Bastard, P. Roussignol, and J. Gérard, “Acoustic phonon sidebands in the emission line of single InAs/GaAs quantum dots,” *Physical Review B*, vol. 68, p. 233301, 2003. 16, 30, 86
- [2.85] C. Klingshirn, *Semiconductor optics*. Springer Verlag, 2005. 16, 87
- [2.86] P. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors : physics and materials properties*. Springer Verlag, 2001. 87
- [2.87] C. Kammerer, G. Cassaboïs, C. Voisin, M. Perrin, C. Delalande, P. Roussignol, and J. Gérard, “Interferometric correlation spectroscopy in single quantum dots,” *Applied Physics Letters*, vol. 81, p. 2737, 2002. 16, 87, 88

- [2.88] C. Kammerer, C. Voisin, G. Cassaboïs, C. Delalande, P. Roussignol, F. Klopff, J. Reithmaier, A. Forchel, and J. Gérard, “Line narrowing in single semiconductor quantum dots : Toward the control of environment effects,” *Physical Review B*, vol. 66, p. 41306, 2002. 87
- [2.89] M. Bayer and A. Forchel, “Temperature dependence of the exciton homogeneous linewidth in  $\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}/\text{GaAs}$  self-assembled quantum dots,” *Physical Review B*, vol. 65, p. 41308, 2002. 87
- [2.90] I. Favero, “Temperature dependence of the zero-phonon linewidth in quantum dots : An effect of the fluctuating environment,” *Physical Review B*, vol. 75, no. 7, 2007. 87, 141
- [2.91] O. Verzelen, R. Ferreira, and G. Bastard, “Excitonic polarons in semiconductor quantum dots,” *Physical Review Letters*, vol. 88, no. 14, p. 146803, 2002. 87
- [2.92] E. Zibik, T. Grange, B. Carpenter, N. Porter, R. Ferreira, G. Bastard, D. Stehr, S. Winnerl, M. Helm, H. Liu, *et al.*, “Long lifetimes of quantum-dot intersublevel transitions in the terahertz range,” *Nature Materials*, vol. 8, pp. 803–807, 2009. 88
- [2.93] T. Grange, *Relaxation et décohérence des polarons dans les boîtes quantiques de semi-conducteurs*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, 2008. 88

## Chapitre 3

# Nonlinéarités excitoniques 1D

Les nanotubes de carbone sont des nanostructures dont les propriétés mécaniques, électroniques et optiques génèrent un grand nombre d'études depuis une vingtaine d'années [3.1–3.4]. Ils peuvent être vus comme l'enroulement d'une feuille de graphène et l'invariance par translation le long de l'axe du tube confère un caractère quasi-unidimensionnel aux porteurs. De par leurs excellentes propriétés structurales, les nanotubes de carbone constituent ainsi des systèmes modèles pour l'exploration d'effets quantiques en dimension un. Les premières études des propriétés optiques des nanotubes de carbone ont été limitées par leur rendement radiatif trop faible. En l'absence de photoluminescence, la dynamique de recombinaison des porteurs a néanmoins pu être étudiée par des expériences résolues dans le temps de type pompe-sonde [3.5]. En 2002, l'observation d'un signal de photoluminescence a été rendue possible grâce à l'isolement des nanotubes agrégés en fagots et leur encapsulation dans des micelles, conduisant à une suppression des canaux de relaxation non-radiatifs [3.6]. Le rendement radiatif d'au plus une dizaine de pourcents [3.7, 3.8] est certes encore faible par rapport à des boîtes quantiques, mais il est cependant suffisamment élevé pour la réalisation d'expériences de micro-photoluminescence à l'échelle d'un nanotube individuel [3.9]. Ces expériences ont permis d'étudier de manière directe la dynamique de recombinaison radiative [3.10], les variations de la largeur homogène avec la température [3.9, 3.11], la puissance [3.11], l'environnement ainsi que la statistique non-classique d'émission des photons [3.12]. En parallèle, des mesures réalisées sur des ensembles de nanotubes ont apporté des informations complémentaires et ont en particulier montré la nature excitonique des transitions optiques grâce à une excitation à deux photons de la photoluminescence [3.13]. Par ailleurs, des expériences résolues dans le temps [3.14] ainsi que la saturation d'intensité de photoluminescence [3.11] ont révélé l'importance des collisions exciton-exciton dans les nanotubes de carbone. Ces collisions se manifestent sous la forme de processus de type Auger qui conduisent à l'annihilation d'un exciton et à la diffusion de l'autre à haute énergie. Ils sont couramment observés dans les matériaux organiques et constituent un canal de relaxation non-radiative très efficace pour les excitons de Frenkel, ce qui est d'ailleurs très pénalisant pour les lasers à base de matériaux organiques [3.15]. L'observation de ces processus d'annihilation indique que les propriétés électroniques et optiques

des nanotubes de carbone sont profondément différentes de celles des boîtes quantiques, et ceci provient fondamentalement du caractère quasi-unidimensionnel des excitons dans les nanotubes de carbone.

Les travaux que j’ai réalisés sur les nanotubes de carbone pendant ma thèse s’inscrivent dans cette perspective, qui consiste à identifier des effets unidimensionnels spécifiques à ces nanostructures. Grâce à la technique de spectroscopie de hole-burning, j’ai pu effectuer des études originales sur la relaxation de cohérence dans les nanotubes et plus particulièrement sur les collisions exciton-exciton.

Ce chapitre est organisé de la manière suivante. La première section 3.1 est une introduction aux nanotubes de carbone, suivie d’une brève revue de leurs propriétés générales. Nous allons voir qu’un nanotube de carbone mono-paroi est une feuille de graphène enroulée sur elle-même et que cet enroulement est décrit par le vecteur chiral  $\vec{C}_h$ , qui caractérise complètement le nanotube, ses propriétés structurales (3.1.2) et ses propriétés électroniques (section 3.1.3), en l’occurrence sa structure de bandes et son caractère métallique ou semiconducteur. À cause du caractère unidimensionnel, les transitions électroniques interbandes dans des nanotubes ont une nature excitonique très marquée : l’énergie de liaison excitonique est entre 200–300 meV comparable à l’énergie de transition qui est autour de 800 meV pour des nanotubes auxquels nous nous sommes intéressés (section 3.1.4), dix fois plus élevée que dans des structures semiconductrices habituelles telles que le semiconducteur massif (3D) et les puits quantiques (2D).

Dans la section 3.2, nous présenterons les étapes de préparation des échantillons de nanotubes pour notre expérience de spectroscopie de hole-burning. À partir d’une forme poudreuse, les nanotubes sont à prélever, puis mettre en solution avec du surfactant, avant de subir une sonication et enfin être déposés sur un substrat en verre. Afin d’empêcher les nanotubes de se réagréger, de la gélatine est ajoutée dans la solution juste après la sonication.

La section 3.5 qui est au cœur de ce chapitre sera consacrée à l’interprétation des expériences de spectroscopie nonlinéaire et à la discussion des mécanismes responsables des nonlinéarités excitoniques dans des nanotubes de carbone. Nous allons décrire physiquement et estimer quantitativement la renormalisation de force d’oscillateur due au remplissage de l’espace des phases et à l’interaction d’échange entre excitons. Quant à l’élargissement collisionnel excitonique, nous présenterons plus en détail le processus d’annihilation exciton-exciton qui pilote la relaxation de population, et nous montrerons qu’un autre type de collisions joue un rôle prédominant dans la relaxation de cohérence, à savoir la diffusion élastique exciton-exciton. Nous montrerons que cette phénoménologie est spécifique au système quasi-unidimensionnel que sont les nanotubes de carbone.

Finalement, dans la section 3.6 nous étudierons le déphasage assisté par phonons dans les nanotubes de carbone en analysant l’élargissement homogène en température.



### 3.1 Propriétés générales

Un nanotube monoparoï est une feuille enroulée de graphène qui est un semi-métal<sup>1</sup>. Les propriétés d'un nanotube dépendent de la façon dont il est enroulé. Statistiquement, 1/3 des nanotubes sont métalliques tandis que 2/3 sont semiconducteurs avec un gap direct dont l'énergie est proportionnel à l'inverse du diamètre des nanotubes. [3.2, 3.16].

#### 3.1.1 Synthèse

Les nanotubes de carbone peuvent être élaborés par des méthodes physiques ou chimiques. Par voie physique, nous pouvons citer la méthode d'*arc électrique* [3.1, 3.17], et *l'ablation laser* : [3.18]. Par voie chimique, nous pouvons citer la méthode dite *HiPCo* pour "High Pressure CO Conversion" [3.19], la méthode dite *CoMoCat* pour "Cobalt Molybdène Catalyst" [3.20] et la technique *HFCVD* pour "Hot Filament Chemical Vapor Deposition" [3.21].

Les échantillons utilisés pendant nos études sont élaborés par l'équipe de O. Jost de l'université de Dresde en utilisant la technique d'ablation laser.

#### 3.1.2 Structure cristalline

##### Du graphène...

Nous allons nous intéresser uniquement à des nanotubes monoparoïs, qui sont, d'un point de vue géométrique, une feuille de graphène enroulée. Rappelons donc quelques paramètres caractéristiques du graphène. Le graphène (figure 3.1 à gauche) est une monocouche d'atomes de carbone disposés selon un réseau dit "nid d'abeille" bi-dimensionnel (2D), la distance inter-atomique vaut  $d_{CC} \sim 0,146$  nm. Le réseau de Bravais (réseau direct) du graphène est un hexagonal simple (ou triangulaire), caractérisé par les vecteurs de base  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  qui sont de longueur  $a_0 = d_{CC}\sqrt{3} \sim 0,246$  nm, l'angle  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = 60^\circ$ . Une maille élémentaire du graphène contient 2 atomes de carbone.

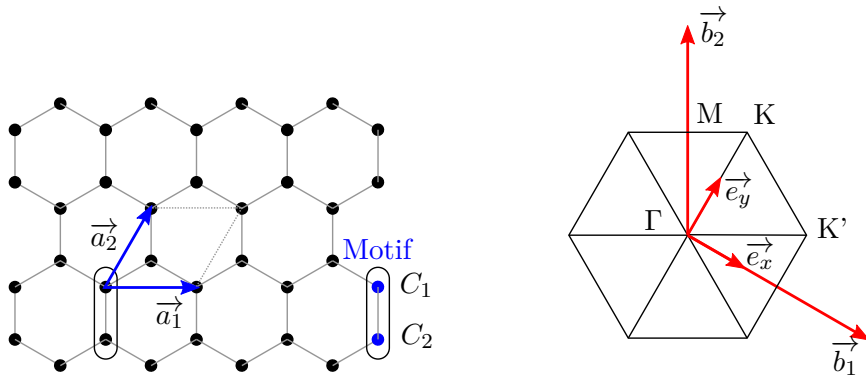


FIGURE 3.1 – Le réseau direct (à gauche) et le réseau réciproque (à droite) du graphène. La maille élémentaire contient 2 atomes de carbone.

1. Le graphène est un métal avec une densité d'états nulle au niveau de Fermi.



Le *réseau réciproque* du graphène est aussi un réseau hexagonal plan (figure 3.1 à droite). Les vecteurs de base  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$  sont de même longueur  $b_0 = 4\pi/(a_0\sqrt{3})$ . La première zone de Brillouin (1ZB) est un hexagone avec des points de haute symétrie  $\Gamma$  (centre de zone),  $M$  (milieu des arêtes) et  $K$  (sommets de l'hexagone).

### ...aux nanotubes de carbone

Un nanotube s'obtient en enroulant une feuille de graphène. L'enroulement est caractérisé par le *vecteur chiral*  $\vec{C}_h$  qui est le vecteur périmètre du nanotube (voir figure 3.2). Dans la base  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  du réseau de Bravais du graphène, le vecteur chiral s'écrit :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 = (n, m) \quad (3.1)$$

La paire  $(n, m)$  est appelée la *chiralité* d'un nanotube,  $n$  et  $m$  ses indices chiraux. La circonférence du nanotube vaut  $|\vec{C}_h| = a_0\sqrt{n^2 + nm + m^2}$  et le diamètre

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a_0\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (3.2)$$

À cause de la symétrie d'ordre 6 du réseau de Bravais du graphène, on peut choisir les vecteurs de base  $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2\}$  de façon à ce que  $0^\circ \leq \theta < 60^\circ$ . Ainsi, on peut se limiter à  $n$  et  $m$  positifs.

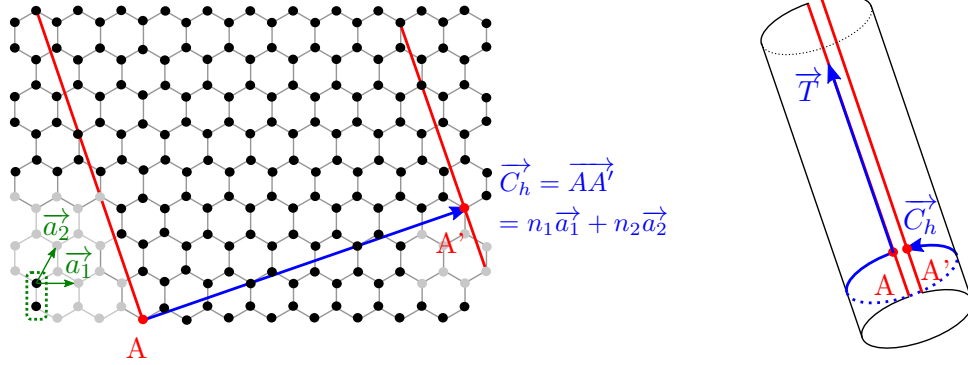


FIGURE 3.2 – Maille élémentaire du nanotube (6,3) géométriquement construit à partir du graphène.

Les nanotubes d'une même classe de chiralité ont les mêmes indices chiraux, et donc la même structure à l'exception de la longueur. Les nanotubes sont de longueur de l'ordre de la centaine de nanomètres en moyenne, et de diamètre de l'ordre du nanomètre; on peut ainsi négliger les effets liés à la longueur et considérer que les nanotubes sont des objets 1D dont les propriétés sont définies par leur chiralité.

Selon leur chiralité, les nanotubes sont classés en 3 grandes catégories : des nanotubes de type *zig-zag*, des nanotubes de type *chaise*, et tout le reste qui sont des nanotubes *chiraux*. Les noms “chaise” ou “zig-zag” sont donnés selon la forme des

liaisons carbone-carbone le long de la circonférence du nanotube. Les nanotubes de type zig-zag et chaise sont *achiraux* – l'image par réflexion par rapport à un plan d'un nanotube achiral lui est identique. Les nanotubes de type zig-zag correspondent aux chiralités  $(n, 0)$ , ceux de type chaise correspondent aux chiralités  $(n, n)$ . Les autres nanotubes sont *chiraux*. Des tubes  $(n, m)$  et  $(m, n)$  ont la même structure mais sont d'hélicité opposée.

Le nanotube est un objet 1D. Sa maille élémentaire déroulée est caractérisée par le vecteur chiral  $\vec{C}_h$  qui définit la circonférence et le *vecteur de translation*  $\vec{T}$ , qui est défini comme le plus petit vecteur du réseau de Bravais du graphène, suivant la direction du nanotube. Ainsi nous trouvons l'expression des deux vecteurs caractéristiques d'un nanotube quelconque :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (3.3)$$

$$\vec{T} = -\frac{n+2m}{\delta}\vec{a}_1 + \frac{m+2n}{\delta}\vec{a}_2 \quad (3.4)$$

où  $\delta = \text{PGCD}(n+2m, m+2n)$ . La longueur de  $\vec{T}$  appelée "période de translation" est donc :

$$T = \frac{a_0\sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}}{\delta} \quad (3.5)$$

Une maille élémentaire du graphène occupe une surface de  $|\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2|$ . Quant au nanotube, sa maille élémentaire a pour superficie  $|\vec{C}_h \wedge \vec{T}|$ . Ainsi, la maille élémentaire du nanotube est constituée de :

$$N = \frac{|\vec{C}_h \wedge \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{\delta} \quad (3.6)$$

mailles du graphène. Étant donné qu'une maille du graphène contient 2 atomes de carbone, la maille élémentaire du nanotube en contient  $N_c = 2N$ .

Pour des nanotubes achiraux (types chaise et zig-zag),  $N = 2n$ .

#### Première zone de Brillouin

Nous allons construire la 1ZB des nanotubes à partir de celle du graphène. À cause du caractère 1D des nanotubes, le vecteur d'onde  $\vec{k}$  est continu suivant la direction de la longueur et discrétisé suivant la direction de la circonférence. La 1ZB du graphène a été présentée dans la figure 3.1. Pour un nanotube, la maille élémentaire (réseau de Bravais réel) est définie par les vecteurs  $\vec{C}_h$  et  $\vec{T}$  qui jouent des rôles différents dans la construction de la structure électronique d'un nanotube : le vecteur chiral  $\vec{C}_h$  représente le confinement dans la direction circonférentielle, qui résulte en une discrétisation de la composante du vecteur d'onde selon cette direction (conditions Born-von Karman). Quant au vecteur  $\vec{T}$ , il est la période du potentiel électronique suivant l'axe  $z$  du nanotube (théorème de Bloch).

En effet, les vecteurs du réseau réciproque (du graphène) correspondant à  $\vec{C}_h$  et  $\vec{T}$  – c'est-à-dire  $\vec{K}_\perp$  et  $\vec{K}_z$  tels que  $\vec{C}_h \cdot \vec{K}_\perp = \vec{T} \cdot \vec{K}_z = 2\pi$  et  $\vec{C}_h \cdot \vec{K}_z = \vec{T} \cdot \vec{K}_\perp = 0$

– sont :

$$\vec{K}_\perp = \frac{2n+m}{N\delta}\vec{b}_1 + \frac{2m+n}{N\delta}\vec{b}_2 \quad (3.7a)$$

$$\vec{K}_z = -\frac{m}{N}\vec{b}_1 + \frac{n}{N}\vec{b}_2 \quad (3.7b)$$

Puisque  $\vec{C}_h$  et  $\vec{T}$  sont perpendiculaires,  $\vec{K}_\perp$  et  $\vec{K}_z$  le sont aussi, et  $K_\perp = 2\pi/C_h$ ,  $K_z = 2\pi/T$ . Le vecteur  $\vec{K}_\perp$  est lié à la rotation autour de l'axe du tube selon la circonférence, le vecteur  $\vec{K}_z$  est lié à la translation de période  $\vec{T}$  suivant l'axe du nanotube. Remarquons que l'angle  $(\vec{\Gamma K}, \vec{K}_\perp) = (\vec{a}_1, \vec{C}_h)$  n'est autre que l'angle chiral  $\theta$ .

Considérons l'état d'un porteur de charge (électron ou trou) dans un nanotube. Cet état est décrit par un vecteur d'onde  $\vec{k} = (k_\perp, k_z)$  dans la base  $\{\vec{K}_\perp, \vec{K}_z\}$ .

- Suivant la direction axiale  $\vec{K}_z$ , comme le nanotube est considéré comme infiniment long, et que le nanotube est de période  $\vec{T}$ , la 1ZB est tout l'intervalle continu semi-ouvert  $] -\pi/T, \pi/T]$ .
- Suivant la direction circonférentielle  $\vec{K}_\perp$ , la composante  $k_\perp$  est quantifiée. Par les conditions de Born-von Karman (BvK),  $k_\perp \cdot C_h = \mu 2\pi$  où  $\mu$  est un entier, donc :

$$k_\perp = \frac{\mu 2\pi}{C_h} = \mu K_\perp \quad (3.8)$$

Remarquons que  $N\vec{K}_\perp = \frac{2n+m}{\delta}\vec{b}_1 + \frac{2m+n}{\delta}\vec{b}_2$  ( $2N$  étant le nombre d'atomes par maille élémentaire du nanotube) est un vecteur du réseau réciproque du graphène, et qu'aucun des vecteurs  $\mu K_\perp$ ,  $\mu = 1, 2, \dots, N-1$ , ne l'est. Ainsi les vecteurs d'onde  $\vec{k}$  et  $\vec{k} + N\vec{K}_\perp$  sont équivalents. On peut donc se restreindre à  $N$  valeurs pour l'entier  $\mu : \{-N/2 + 1, -N/2 + 2, \dots, N/2\}$  (on peut démontrer que  $N$  est toujours un nombre pair en considérant la parité de  $n$  et  $m$ ).

Pour résumer, à la 1ZB d'un nanotube de carbone sont associés  $N$  segments de longueur  $2\pi/T$  parallèles à l'axe  $z$  et équi-distants de  $K_\perp = 2\pi/C_h$ .

**Cas particulier des nanotubes achiraux :** la construction de la 1ZB est simple dans le cas des nanotubes de type chaise ou zig-zag. La figure 3.3 présente un schéma pour le nanotube chaise (4,4) et le nanotube zig-zag (8,0). Comme  $N = 2n$ , les segments sont indexés par  $\mu = -n + 1, -n + 2, \dots, n$ . En plus, à cause de la symétrie de la zone de Brillouin du graphène par rapport à l'axe  $k_z$ , dans le cas des nanotubes achiraux, les segments d'indice  $\mu$  et  $-\mu$  sont équivalents. Ainsi parmi les  $N = 2n$  segments, il n'y a que  $n + 1$  qui ne sont pas équivalents.

Dans le cas de nanotubes chaise (figure 3.3 à gauche), la direction  $k_\perp \parallel \Gamma M$ . Dans la direction  $k_z$ , les bornes de la 1ZB sont  $-\pi/a_0$  et  $\pi/a_0$ . Notons que le segment  $\mu = n$  passe toujours par les points de haute symétrie  $M$  en  $k_z = 0$  et  $K$  en  $k_z = \pm 2\pi/(3a_0)$ , on verra plus tard que les nanotubes chaise  $(n, n)$  sont toujours métalliques.

Pour les nanotubes zig-zag (figure 3.3 à droite), la direction  $k_\perp \parallel \Gamma K$ . Les limites de la 1ZB suivant la direction  $k_z$  sont  $-\pi/(a_0\sqrt{3})$  et  $\pi/(a_0\sqrt{3})$ . Cette fois,

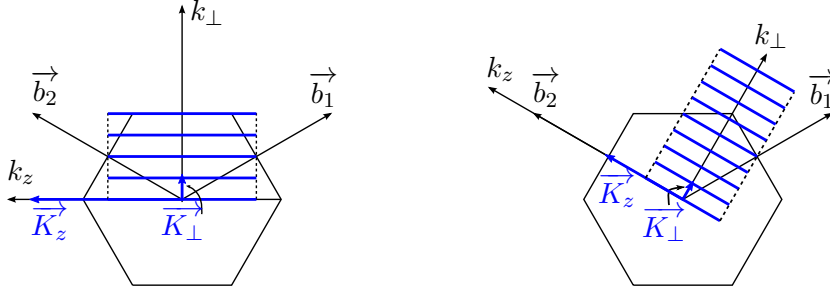


FIGURE 3.3 – Première zone de Brillouin des nanotubes chaise (4,4) (à gauche) et zig-zag (8,0) (à droite) superposée à celle du graphène. Pour le tube (4,4) on a  $N = 8$  soit 8 segments dont 5 ne sont pas équivalents par symétrie. Pour le tube (8,0),  $N = 16$  d'où 16 segments dont 9 non-équivalents. Sur la figure, seuls les segments non-équivalents sont tracés – les autres s'en déduisent par symétrie par rapport à l'axe  $k_z$ .

la 1ZB du nanotube ne contient un point  $K$  que si  $\Gamma K = 4\pi/(3a_0)$  est un multiple de  $K_\perp = 2\pi/(na_0)$ , c'est-à-dire  $n$  est un multiple de 3. Les nanotubes zig-zag peuvent donc être semiconducteurs ou métalliques.

### 3.1.3 Structure de bandes

Dans cette section nous allons, à partir de la description que nous venons de faire de la structure géométrique, déterminer la structure de bandes des nanotubes. Cette approche simple, dans laquelle on néglige les effets liés à la courbure de la paroi, fournit néanmoins les caractéristiques élémentaires : caractère métallique ou semiconducteur du nanotube, allure de la densité d'états, évolution des énergies de bas de bande en fonction du diamètre et de la chiralité, règles de sélection pour des transitions optiques.

#### Construction des états par repliement de bandes

Dans la sous-section précédente, nous avons déterminé les segments qui constituent la 1ZB des nanotubes en partant de la zone de Brillouin du graphène. En prolongeant le raisonnement, pour obtenir la structure de bandes des nanotubes nous effectuons *des coupes suivant ces segments* dans la structure de bandes du graphène. Cette méthode est dite du repliement de bandes.

Cette méthode est approximative, elle ne tient pas compte par exemple de la courbure de la paroi du nanotube qui peut fortement modifier la structure de bandes pour des nanotubes de faibles diamètres [3.22]. Elle donne les énergies bien correctes pour les nanotubes de diamètre  $\geq 1,5$  nm mais en revanche n'est pas adaptée pour décrire la structure des nanotubes de diamètre  $\leq 0,5$  nm. Nous allons voir que les nanotubes qui absorbent à  $1,55 \mu\text{m}$  (0,8 eV) sont de diamètre  $\sim 1,2$  nm, cette méthode ne décrit donc que moyennement leur structure de bandes. Néanmoins cette méthode efficace, qui ne demande pas de calculs importants, nous donne des renseignements importants sur la symétrie et la structure des bandes.

Nous ne cherchons d'ailleurs pas à calculer précisément les niveaux puisque les énergies de transition sont fortement affectées par la nature excitonique.

**Graphène :** dans le graphène, chaque atome de carbone apporte 3 électrons des orbitales hybrides  $sp_2$  pour former des liaisons  $\sigma$  dans le plan du réseau. Le 4ème électron de l'orbitale  $p_z$ , perpendiculaire au plan du graphène sert à former les liaisons  $\pi$ . Dans une maille élémentaire, chacun des deux atomes apporte un électron pour former la liaison  $\pi$ , de façon à former 2 bandes  $\pi$  d'énergie  $E^+$  et  $E^-$ , correspondant respectivement à la bande de *valence* et de la bande de *conduction*.

Les relations de dispersions  $E^+(\vec{k})$  et  $E^-(\vec{k})$  peuvent être obtenues par, entre autres, calcul *ab initio* de la fonctionnelle de densité locale [3.22] ou plus simplement par l'approximation des liaisons fortes (tight-binding) [3.2, 3.3]. Par la dernière méthode et en se restreignant aux premiers voisins, on trouve :

$$E^\pm(\vec{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm \gamma_0 f(k_x, k_y)}{1 \pm s_0 f(k_x, k_y)} \quad (3.9)$$

où

$$f(k_x, k_y) = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x a_0\right) \cos\left(\frac{1}{2} k_y a_0\right) + 4 \cos^2\left(\frac{1}{2} k_y a_0\right)} \quad (3.10)$$

$k_x$  et  $k_y$  sont des composantes de  $\vec{k}$  selon les directions  $\vec{e}_x$  (direction  $\Gamma M$ ) et  $\vec{e}_y$  (perpendiculaire à  $\vec{e}_x$ ) de l'espace réciproque (voir figure 3.1).  $s_0 \sim 0,1$  est l'intégrale de recouvrement,  $\gamma_0 \sim -3$  eV l'énergie d'interaction entre premiers voisins.

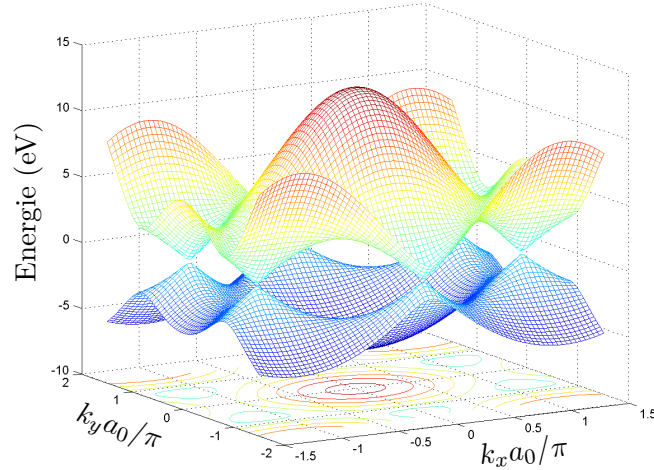


FIGURE 3.4 – Bande de valence et bande de conduction du graphène, calculées par la méthode des liaisons fortes. Les bandes de valence et de conduction sont dégénérées aux points  $K$ . Nous avons pris  $\epsilon_{2p} = 0$ ,  $\gamma_0 = -3$  eV et  $s_0 = 0,1$ .

La figure 3.4 illustre le diagramme des bandes  $\pi$  du graphène. Les bandes de valence et de conduction sont dégénérées aux points  $K$ . On verra dans la suite que la densité d'états au niveau de Fermi du graphène est 0 – le graphène est appelé un semi-métal ou un semiconducteur à gap nul.

**Nanotubes de carbone :** par la méthode du repliement des bandes, on découpe les bandes de valence et de conduction selon la 1ZB du nanotube. Chaque segment d'indice  $\mu$  donne naissance à une paire de sousbandes  $E_\mu^c(k_z)$  et  $E_\mu^v(k_z)$ . Pour chaque bande, on obtient ainsi  $N$  sousbandes d'indice  $\mu = -N/2 + 1, \dots, N/2$ . La figure 3.5 présente l'exemple des nanotubes chaise (4,4) (métallique) et zig-zag (8,0) (semiconducteur) qui sont des nanotubes achiraux. Le cas des nanotubes chiraux est plus compliqué à cause du manque de symétries de leurs 1ZB.

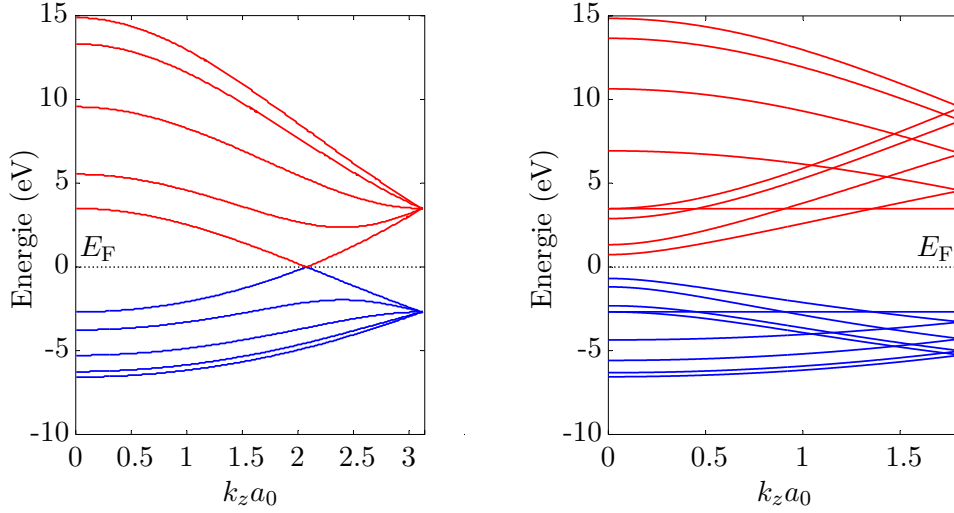


FIGURE 3.5 – Diagrammes de bandes du nanotube chaise (4,4) (à gauche) et du nanotube zig-zag (8,0) (à droite) calculés par la méthode du repliement des bandes, à partir de la structure de bandes du graphène. Le niveau de Fermi est pris comme origine de l'énergie  $E_F = 0$ . Nanotube (4,4) : chaque bande de valence ou de conduction est composée de 5 sousbandes dont 3 sont doublement dégénérées. Nanotube (8,0) : chaque bande est composée de 9 sousbandes dont 7 doublement dégénérées. Le nanotube (4,4) est métallique et le nanotube (8,0) est semiconducteur.

Par la méthode de construction, les sousbandes sont symétriques par rapport au point  $\Gamma$  :

$$E_\mu^{c,v}(k_z) = E_{-\mu}^{c,v}(-k_z) \quad (3.11)$$

Cette propriété est valable pour tous les nanotubes, chiraux et achiraux. Les nanotubes achiraux possèdent la symétrie de centre d'inversion, ce qui apporte une propriété supplémentaire :

$$E_\mu^{c,v}(k_z) = E_\mu^{c,v}(-k_z) \quad (3.12)$$

Les bandes d'indice  $\pm\mu$  des nanotubes achiraux sont donc dégénérées :  $E_\mu^{c,v}(k_z) = E_{-\mu}^{c,v}(k_z)$ .

### Caractère métallique ou semiconducteur des nanotubes :

Nous allons dériver la règle générale qui détermine le caractère métallique ou semiconducteur d'un nanotube de carbone de chiralité  $(n, m)$ , qui est la suivante : *si  $n - m$  est un multiple de 3, le nanotube est métallique, sinon il est semiconducteur.*

À partir de leur structure de bandes, on constate que le nanotube (4,4) est métallique (sousbandes de valence et de conduction dégénérées en point  $K$ ), tandis que le nanotube (8,0) présente une bande interdite – il est semiconducteur. Dans le graphène, les bandes de valence et de conduction sont dégénérées seulement aux points  $K$ . Pour un nanotube, si un des segments de sa 1ZB passe par un point  $K$ , il est métallique. Dans le cas contraire, il est semiconducteur.

Les points  $K$  du réseau réciproque du graphène forme un réseau “nid d'abeille” dont les vecteurs de base sont  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$  (figure 3.1) : un point  $K_g$  du réseau réciproque du graphène se trouve donc sur un des deux sous-réseaux :

$$\{K\} : \vec{\Gamma K_g} = \vec{\Gamma K} + p\vec{b}_1 + q\vec{b}_2 \quad (3.13a)$$

$$\{K'\} : \vec{\Gamma K_g} = \vec{\Gamma K'} + p\vec{b}_1 + q\vec{b}_2 \quad (3.13b)$$

où  $\vec{\Gamma K} = \vec{b}_1/3 + 2\vec{b}_2/3$  et  $\vec{\Gamma K'} = 2\vec{b}_1/3 + \vec{b}_2/3$  (voir figure 3.1) ;  $p, q$  sont des entiers. La 1ZB du nanotube étant composé de  $N$  segments équidistant de  $K_\perp = 2\pi/C_h$  suivant la direction de  $\vec{K}_\perp$ , pour que  $K_g$  soit un point du réseau réciproque du nanotube, il faut qu'il existe un entier  $\mu$  tel que :

$$\vec{\Gamma K_g} \cdot \vec{C_h} = \mu 2\pi \quad (3.14)$$

Après avoir examiné les deux possibilités sur l'emplacement du point  $K_g$ , on trouve que la condition est commune pour tous les points : si  $\vec{\Gamma K_g}$  est un vecteur du réseau réciproque du nanotube, alors tous les  $\vec{\Gamma K_g}$  le sont aussi. Ainsi la condition générale pour qu'un nanotube soit métallique est :

$$2n + m = 3\mu \quad (3.15)$$

avec  $\mu$  un entier. Cette condition est équivalente à

$$n - m = 3\mu' \quad (3.16)$$

avec  $\mu' = n - \mu$  un entier également. Cette condition simple a été dérivée par Hamada [3.16] et Saito [3.23]. Ainsi, un nanotube chaise  $(n, n)$  est toujours métallique, tandis qu'un nanotube zig-zag  $(n, 0)$  est métallique si  $n$  est un multiple de 3, semiconducteur sinon. Plus généralement, *en supposant une distribution uniforme pour  $n$  et  $m$ , il y a statistiquement 1/3 de nanotubes qui sont métalliques et 2/3 de nanotubes qui sont semiconducteurs* dans un mélange de nanotubes.

### Densité d'états

La densité d'états dans les nanotubes de carbone prend une forme caractéristique de leur caractère 1D. Nous allons nous intéresser à des sousbandes au voisinage du point  $K$  du graphène (voir figure 3.6), où nous supposons que les

bandes soient quasiment coniques. Ainsi la dispersion du graphène autour d'un point  $K$  s'écrit :

$$E^c(\vec{k}) = \frac{\sqrt{3}}{2}a_0\gamma_0|\vec{k} - \vec{k}_F| \quad (3.17a)$$

$$E^v(\vec{k}) = -\frac{\sqrt{3}}{2}a_0\gamma_0|\vec{k} - \vec{k}_F| \quad (3.17b)$$

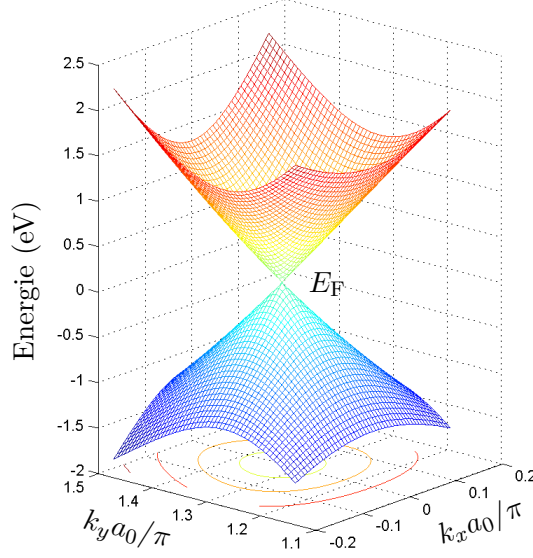


FIGURE 3.6 – Dispersion du graphène autour du point  $K$ .

La contribution d'une sousbande doublement dégénérée à la densité d'états totale est :

$$n_\mu(E) = \frac{2}{l} \sum_{\{k_z | E_\mu(k_z) = E\}} \left| \frac{dE_\mu}{dk_z} \right|^{-1} \quad (3.18)$$

où  $l$  est la longueur totale de la 1ZB du nanotube (longueur d'un segment  $\times$  nombre de segments)  $l = 4\pi^2 d_t / (a_0^2 \sqrt{3})$  [3.24].

Près d'un point  $K$ , l'énergie en bas de chaque sousbande  $\mu$  de conduction s'écrit [3.3] :

$$E_\mu^c = |3\mu - n - m| \frac{a_0\gamma_0}{d_t\sqrt{3}} \quad (3.19)$$

À partir de ces hypothèses et constats, la densité d'états de la bande de conduction d'un nanotube au voisinage d'un point  $K$  peut être calculée et le résultat est le suivant :

$$n(E) = \frac{4a_0}{\pi^2 d_t \gamma_0} \sum_{\mu} g(E, E_\mu) \quad (3.20)$$

$$(3.21)$$



où

$$g(E, E_\mu) = \begin{cases} E/\sqrt{E^2 - E_\mu^2} & \text{si } E > E_\mu, \\ 0 & \text{si } E < E_\mu, \\ 1 & \text{si } E_\mu = 0. \end{cases} \quad (3.22)$$

La densité d'états de la bande de valence est obtenue de la même façon.

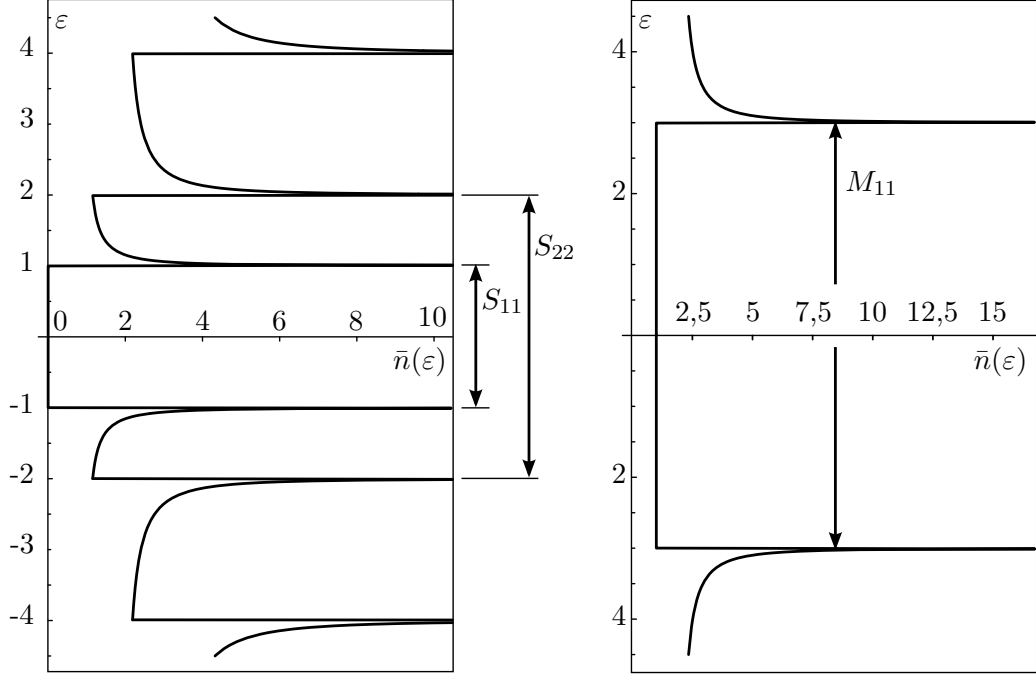


FIGURE 3.7 – Densité d'états d'un nanotube semiconducteur (à gauche) et d'un nanotube métallique (à droite) dans l'approximation d'une dispersion linéaire du graphène. On a tracé la densité d'états réduite  $\bar{n}(\varepsilon) = n(\varepsilon) \cdot \pi^2 d_t \gamma_0 / (4a_0)$  en fonction de l'énergie réduite  $\varepsilon = E\sqrt{3}d_t / (a_0\gamma_0)$ .

La densité d'états diverge en bas de chaque sousbande. On appelle ces singularités les *singularités de Van Hove*, qui se regroupent par paire de sousbandes valence–conduction. On verra par la suite que chaque paire de singularités correspond à une transition excitonique. L'existence des singularités, confirmée par des expériences de microscopie à effet tunnel [3.25] est une signature du caractère 1D des nanotubes.

Les nanotubes métalliques possèdent une paire de sousbandes valence–conduction linéaires qui passent par le point  $K$  d'énergie  $E_\mu = 0$ . Ceci se traduit par une densité d'états constante et non-nulle au voisinage du niveau de Fermi.

Dans l'approximation de dispersion conique autour du point  $K$  du graphène, les énergies de bas de bande de tout nanotube s'écrivent (cf. Éq. 3.19) :

$$E_i = i \frac{a_0 \gamma_0}{d_t \sqrt{3}} \quad (3.23)$$

avec  $i$  entier. Les valeurs prises par  $i$  sont différentes selon le nanotube :

- Pour les nanotubes métalliques,  $i$  prend des valeurs qui sont des multiples de 3 :  $i = 0, 3, 6, \dots$
- Pour les nanotubes semiconducteurs,  $i$  prend des valeurs qui ne sont pas les multiples de 3 :  $i = 1, 2, 4, 5, \dots$

Dans cette description, la position des singularités de Van Hove des nanotubes, d'une part semiconducteurs et d'autre part métalliques, est entièrement définie par son diamètre. La figure 3.7 présente les diagrammes de la densité d'états d'un nanotube semiconducteur et d'un nanotube métallique.

#### Écart énergétique entre paires de singularités – bande interdite

Considérons une paire de singularités, l'une de la bande de valence et l'autre de la bande de conduction qui ont un même indice  $i$  (ou  $\mu$ ). Dans un nanotube semiconducteur, la paire la plus proche du niveau de Fermi ( $i = 1$ ) définit son énergie de bande interdite, qui vaut :

$$E_g = \frac{2a_0\gamma_0}{d_t\sqrt{3}} \quad (3.24)$$

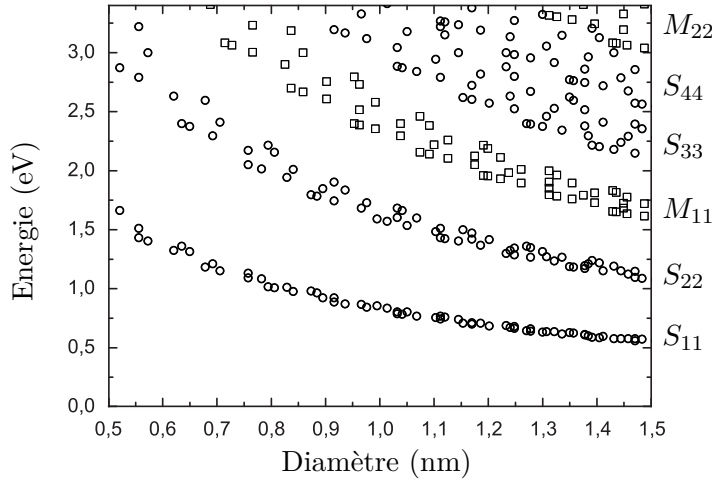


FIGURE 3.8 – Loi théorique  $1/d_t$  – dépendance des écarts entre paires de van Hove en fonction du diamètre du nanotube. Le calcul tient compte du fait que la dispersion du graphène autour du point  $K$  de la 1ZB n'est pas conique (déformation trigonale). Figure reproduite de la référence [3.26].

Cette loi en  $1/d_t$  de l'énergie du gap est simple et pratique. Si on note par  $S_{ii}$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots$  les écarts d'énergie de la paire de singularité  $i$ , il s'écrit pour un nanotube semiconducteur :  $S_{22} = 2S_{11}$ ,  $S_{33} = 4S_{11}$ ... Ceci doit être révisée d'une part par le caractère non-conique de la dispersion du graphène autour du point  $K$  ("trigonal warping" [3.27]) et par la nature excitonique des transitions dans les nanotubes renforcée par le caractère 1D.

### 3.1.4 Excitons dans les nanotubes de carbone

Nous avons décrit la structure de bandes des nanotubes de carbone par la méthode des liaisons fortes dans laquelle l'électron est traité comme une particule libre dans un potentiel moyen créé par les autres électrons et des ions. Or, les effets de corrélations entre un électron et les autres charges ne sont pas négligeables, qui de plus sont particulièrement forts dans un système 1D que sont les nanotubes ; une meilleure description des transitions électroniques doit faire appel à la notion d'exciton.

Un exciton est une paire électron-trou liée par l'interaction coulombienne, qui peut être créé dans un semiconducteur par l'excitation d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. La bande de valence, initialement neutre, devient positivement chargée, est considérée comme une particule qu'est le trou. Nous allons passer en revue quelques éléments théoriques et expérimentaux sur les excitons dans les nanotubes de carbone.

**Dans un semiconducteur massif,** une description rigoureuse de l'exciton doit tenir compte des électrons de la bande de valence qui sont en interaction (voir par exemple [3.28]). Le résultat qui nous intéresse est que les effets coulombiens donnent naissance à deux termes d'interaction effectifs entre l'électron et le trou, de signes opposés :

- *un terme direct d'interaction* qui se traduit par une interaction attractive électron-trou. Ce terme explique l'existence des états liés à plus basse énergie que le gap du semiconducteur.
- *un terme répulsif* qui est la conséquence du caractère indiscernable des électrons. Il est à l'origine d'une renormalisation du gap : dans la structure de bandes, l'énergie de bas de bande du continuum des états non-liés (électron et trou séparés) est supérieure au gap de la structure de bandes sans interaction,  $E_g^{\text{renorm}} > E_g$  (voir figure 3.9).

L'énergie de liaison et le terme d'interaction d'échange sont souvent considérés comme une perturbation par rapport à la structure de bandes d'une particule. Typiquement, le rapport  $R^*/E_g$  est de l'ordre du pourcent – ce qui n'est plus le cas pour des nanostructures 1D comme les nanotubes de carbone.

**Dans des nanotubes de carbone** chaque paire de singularités de Van Hove est susceptible de donner naissance à plusieurs niveaux excitoniques différents. Considérons la paire correspondant à la transition  $E_{\mu\mu}$ , les états excitoniques peuvent se construire à partir des 4 bandes :  $E_{\pm\mu}^c$  et  $E_{\pm\mu}^v$  (dégénérescence inter-vallée). L'étude des symétries de ces états [3.29] prédit que pour une lumière polarisée suivant l'axe du nanotube, seulement 1 état est *brillant* (optiquement actif) et les trois autres sont *noirs* (figure 3.10).

Ainsi en combinant le modèle hydrogénoïde et la dégénérescence inter-vallée, chaque paire de singularités de Van Hove correspond à une multitude de niveaux excitoniques noirs et brillants  $|\psi_\alpha^1\rangle$ ,  $|\psi_\alpha^2\rangle$ ,  $|\psi_\alpha^3\rangle$  et  $|\psi_\alpha^4\rangle$  ; pour  $\alpha = 1, 2, 3, \dots$  (voir figure 3.9 de droite). Pour comprendre l'allure des spectres d'absorption, il faut com-

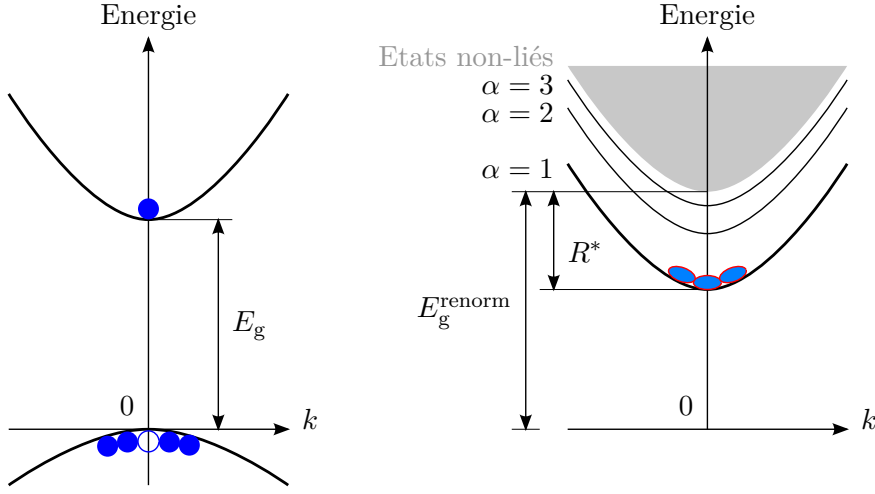


FIGURE 3.9 – Structure de bandes électronique (à gauche) et excitonique (à droite) dans un semiconducteur massif.  $E_g$  est l'énergie du gap du semiconducteur,  $R^*$  l'énergie de liaison excitonique,  $E_g^{\text{renorm}}$  l'énergie du gap renormalisée. Les niveaux  $\alpha = 1, 2, 3 \dots$  sont analogues aux niveaux atomiques d'un système hydrogénoïde.

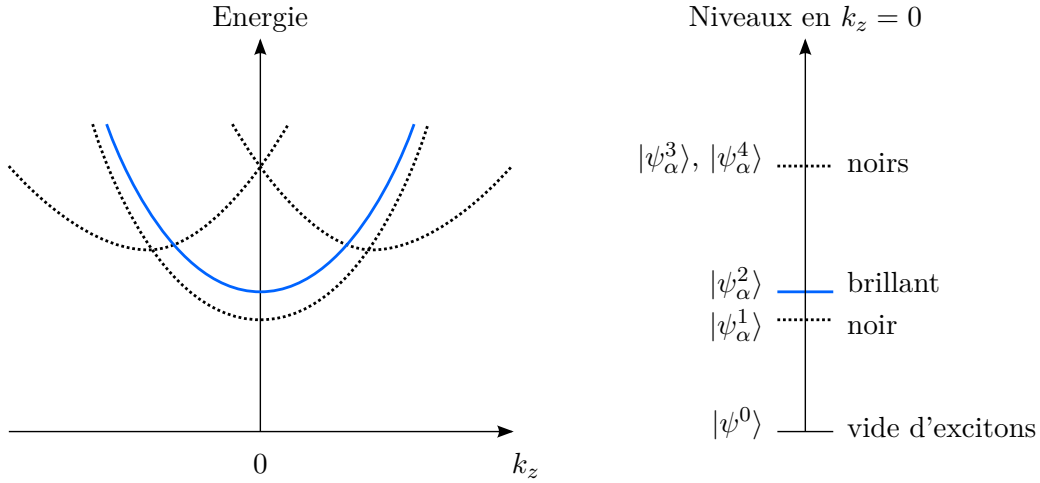


FIGURE 3.10 – Représentation des quatre bandes excitoniques issues d'une paire de singularités de Van Hove  $E_{\mu\mu}$  et les niveaux d'énergie en  $K = 0$ . La possibilité de couplage à la lumière polarisée suivant l'axe du nanotube est indiquée pour une fonction enveloppe symétrique, correspondant aux états de plus basse énergie ( $\alpha = 1$  sur la figure 3.9).

parer l'intensité de la force d'oscillateur associée à chaque transition excitonique. Des études théoriques ont montré et des expériences ont mis en évidence que la quasi-totalité de la force d'oscillateur est reportée sur la transition  $|\psi^0\rangle \rightarrow |\psi_{\alpha=1}^2\rangle$ , les autres transitions autorisées y compris la transition vers le continuum des états

non-liés sont au moins un ordre de grandeur plus faibles [3.30, 3.31]. Chaque pic du spectre d'absorption correspond à une paire de Van Hove.

La nature excitonique est accentuée par le caractère quasi-1D des nanotubes de carbone. Dans une structure 1D idéale, l'énergie de liaison excitonique diverge comme le montre Loudon [3.32]. Les nanotubes ayant une extension latérale, l'énergie de liaison  $R^*$  reste néanmoins très élevée devant l'énergie du gap  $E_g$  et ne peut être traitée de manière perturbative. À titre d'illustration, différents groupes ont trouvé des valeurs pour  $R^*$  qui va de 240 meV à 420 meV pour des nanotubes de diamètre 0,7–0,8 nm, soit 20–30% de l'énergie de photoluminescence [3.13, 3.30].

### 3.2 Préparation des échantillons

Dans un nanotube, les atomes de carbone se trouvent tous à la surface, ce qui explique l'importance de l'interaction avec l'environnement sur leurs propriétés électroniques. Lorsque les nanotubes sont produits en masse, par l'interaction Van der Waals ils s'agregent pour former des fagots ou des cordes. Ce contact entre nanotubes d'un même fagot favorise la création des chemins de relaxation non-radiatifs, cela conduit donc à la suppression de la photoluminescence (PL) des nanotubes [3.6, 3.33]. Ainsi la séparation des nanotubes individuels des fagots est indispensable à la photoluminescence.

Les nanotubes de carbone nous sont fournis sous une forme poudreuse, il est nécessaire d'effectuer un traitement préliminaire. Il s'agit d'isoler les nanotubes à partir des fagots, ajouter de la gélatine pour les garder séparés, en suite les déposer sur un substrat en verre pour la spectroscopie de hole-burning.

La préparation des solutions de nanotubes a été réalisée en collaboration avec Cyrielle Roquelet et Jean-Sébastien Lauret du Laboratoire de Physique Quantique et Moléculaire de l'École Normale Supérieure de Cachan.

#### Mise en solution

Nous commençons par préparer une solution contenant du cholate de sodium (NaCholate) comme surfactant et l'eau lourde ( $D_2O$ ) comme solvant. La concentration du NaCholate est environ 2% en masse – nous prenons typiquement 0,3 mg de NaCholate pour 15 ml de  $D_2O$ . Le cholate de sodium est une molécule *amphiphile*, qui possède une partie hydrophobe et une partie hydrophile. La partie hydrophobe du surfactant s'arrange autour des nanotubes de carbone qui sont aussi hydrophobes. La partie hydrophile du surfactant s'oriente vers l'extérieur des micelles (voir figure 3.11, à droite). L'eau lourde  $D_2O$  est choisie à la fois pour sa transparence dans le proche IR et pour sa masse volumique (1,1 g/ml) qui se trouve à mi-chemin entre une micelle contenant 1 nanotube (1,0 g/ml) et une micelle contenant plusieurs nanotubes (1,2 g/ml) [3.6], ce qui est nécessaire au bon fonctionnement de la centrifugation (voir section 3.2).

Nous prélevons des nanotubes de carbone sous forme poudreuse pour mettre en solution. La concentration nanotubes/solution est  $\sim 0,15$  mg/ml. Pour résumer, la recette pour la solution des nanotubes est donc la suivante :

- Solvant : de l'eau lourde  $D_2O$ .
- Surfactant : du cholate de sodium, concentration 2% en masse.
- Nanotubes : 0,15 mg/ml.

Dans la solution, les nanotubes se tissent en longues cordes, ou “fagots”, chaque fagot contient plusieurs nanotubes entrelacés.

#### Sonication

La sonication réduit le nombre de nanotubes par fagot et conduit en particulier à l'obtention des nanotubes individuels. La figure 3.11 illustre le montage utilisé pour la séparation ultrasonique.

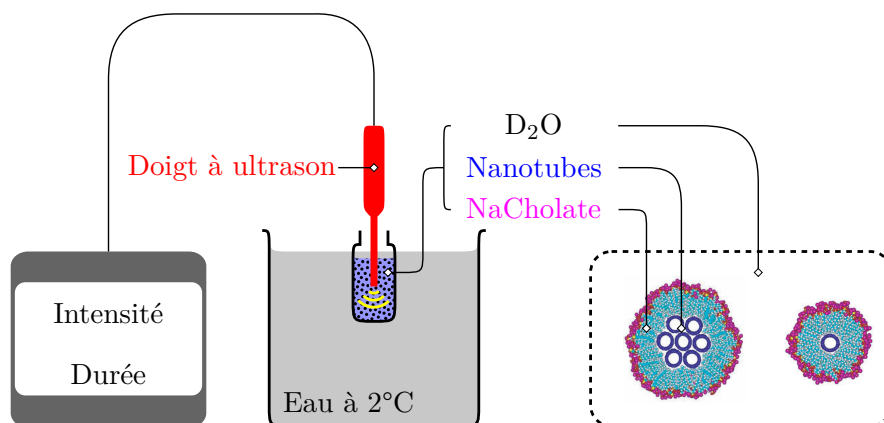


FIGURE 3.11 – *Sonication : séparation des fagots en nanotubes individuels par ultrason. L'intensité de sonication est contrôlée en puissance et en durée. La figure de droite représente des nanotubes de carbone, en fagot ou individuels, entourés de surfactant NaCholate dans une solution de  $D_2O$ . [3.6]*

Nous plaçons un doigt ultrason dans le flacon qui contient la solution nanotube–surfactant–solvant. Le doigt ultrason est actionné par un sonicateur “Ultrasonic Processor” de Bioblock Scientific, de puissance maximale 130 W et de fréquence ultrasonique 20 kHz. Le flacon lui-même est partiellement immergé dans un bain d'eau à une température constante ( $2^\circ C$  avec notre équipement) afin d'éviter le surchauffage de la solution par l'ultrason.

Les paramètres pour contrôler la sonication sont la puissance et la durée de sonication. La puissance peut être réglée entre 20% et 100% (de la puissance maximale qui est de 130 W). Des résultats de spectroscopie de PL et de hole-burning (voir plus loin dans ce chapitre) tendent à montrer que dans la solution finale, des nanotubes individuels sont créés – cependant il reste majoritairement des fagots de plusieurs nanotubes ; et qu'une sonication trop agressive (puissance 100% pendant plus de 60 minutes) peut introduire des défauts dans les nanotubes (rupture des tubes, création de défaut structurels...).

### Centrifugation

La centrifugation permet de mieux séparer des nanotubes individuels des nanotubes en fagot, grâce à la différence de masse volumique. Il est estimé que les densités volumiques des substances sont respectivement 1,0 g/ml (micelle contenant 1 nanotube), 1,1 g/ml ( $D_2O$ ) et 1,2 g/ml (micelle contenant 7 nanotubes). Ainsi, après ultracentrifugation, les fagots de plusieurs nanotubes (et des impuretés) qui sont plus lourds se trouvent au fond de la cuve, tandis que les micelles de nanotubes individuels se trouvent au supernatant vers la surface de la solution. Les études de Sébastien Berger au cours de sa thèse ont montré que la concentration en nanotubes isolés ne varie pas sensiblement avant et après centrifugation. En revanche, la concentration en gros fagots (contenant plusieurs nanotubes) semble diminuer : l'intensité de photoluminescence diminue à 80% après centrifugation, tandis que la densité optique diminue de 5 fois (voir page 62 de son mémoire de thèse [3.26]).

Prenant le niveau du signal de photoluminescence comme critère, nous avons jugé qu'*a priori*, la centrifugation n'est pas cruciale à l'expérience de hole-burning. Par ailleurs, on verra par la suite que ces échantillons donnent des niveaux de signal de transmission différentielle  $\Delta T/T$  de  $10^{-5} - 10^{-3}$  avec lesquels nous avons pu travailler confortablement. Ainsi nous n'avons pas effectué de centrifugation sur les échantillons. Cependant, *une étude ultérieure semble intéressante* car l'échantillon est plus pur en nanotubes isolés après centrifugation.

### Caractérisation

Après avoir subi la sonication, les solutions de nanotubes sont systématiquement caractérisées par des mesures d'absorption linéaire et de PL afin d'avoir les premières estimations du résultat de la procédure. Des mesures de microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à balayage (SEM) ont été aussi effectuées dans le but d'estimer la morphologie des fagots. Des résultats de caractérisation seront présentés dans la suite.

### Mise en matrice gélatine

Après l'évaporation de la solution, les nanotubes individualisés ont tendance à se réagréger, provoquant une chute du signal de PL [3.34]. L'ajout de la gélatine permet de garder les nanotubes isolés les uns des autres. Pour dissoudre la gélatine, la solution doit être chauffée à  $\sim 80^\circ C$ . La concentration de gélatine est de quelques pourcent en masse. D'une manière pratique, un morceau d'environ  $0,25\text{ cm}^2$  d'une feuille de gélatine d'épaisseur  $\sim 0,5\text{ mm}$  est ajouté dans 1 ml de solution.

Une fois refroidie, la solution devient solide à cause de la gélatine et peut se conserver pendant quelques mois. Pour de nouveaux dépôts, il suffira de réchauffer la solution à une température identique, c'est-à-dire environ  $80^\circ C$ .

## Dépôt

La solution contenant des nanotubes incorporés dans la matrice gélatine peut être déposée sur un substrat préalablement nettoyé. Nous utilisons des substrats en verre pour microscope, d'épaisseur environ  $150\ \mu\text{m}$  et découpés en morceaux d'environ  $7\times 7\ \text{mm}^2$ . Le nettoyage du substrat consiste à le tremper pendant quelques dizaines de secondes successivement dans de l'acétone et de l'iso-propanol (IPA).

Le dépôt se fait avec des pipettes Pasteur. Il faut laisser environ 10 minutes pour que la couche déposée devienne sèche.

## Résumé

Nous avons préparé et caractérisé des séries d'échantillons soniqués à des puissances et durées différentes. La procédure de centrifugation n'a pas été effectuée. La table 3.1 résume les conditions de sonication de chaque série<sup>2</sup>.

## 3.3 Résultats de caractérisation des échantillons

Après la séparation des nanotubes des fagots, les échantillons de nanotubes sont caractérisés par des mesures de microscopie à force atomique (AFM), de microscopie à balayage électronique (SEM), d'absorption linéaire et de photoluminescence (PL) qui permettent d'évaluer l'effet de la sonication.

### 3.3.1 AFM et SEM

La technique de microscopie à force atomique est utilisée pour estimer le diamètre des fagots après sonication et ainsi évaluer le nombre de nanotubes qui sont contenus dans un fagot. Après la sonication, un échantillon de la solution est déposé sur un substrat en verre. Le dépôt s'effectue à la tournette pour que les micelles soient bien étalées. Les caractérisations AFM et SEM sont faites sur les mêmes échantillons, 5.A et 5.B (cf. tableau 3.1).

La figure 3.12 présente des images AFM obtenues à partir desquelles nous avons effectué des mesures de diamètre des fagots. Nous avons fait des statistiques sur un échantillonnage de 27 fagots pour chaque échantillon 5.A (faible sonication) et 5.B (forte sonication) sur les zones les plus diluées en nanotubes pour chercher des fagots les plus petits. Des résultats présentés sur la figure 3.13 montrent que *parmi ceux qui sont visibles par AFM*, la plupart des nanotubes restent en fagot dont l'épaisseur est typiquement entre 4 et 8 nm. Les statistiques montrent plus précisément que l'épaisseur des nanotubes est de  $6 \pm 2\ \text{nm}$  pour l'échantillon 5.A, et de  $6,6 \pm 1,4\ \text{nm}$  pour l'échantillon 5.B, alors que dans le deuxième cas, l'énergie déposée par sonication dans l'échantillon est environ 45 fois plus élevée. Nous concluons de ces premières études qu'il est a priori difficile d'évaluer, par microscopie AFM, l'impact réel de la procédure de sonication en terme de désagrégation

---

2. D'un point de vue expérimentale, la série appelée ici  $n$  est en réalité notée "série  $n + 1$ ". La vraie série 1 n'a pas été étudiée de manière systématique.



Série	Puissance	Durée	Échantillon
1	100%	10 min	1.1
		30 min	1.2
		60 min	1.3
		90 min	1.4
2	20%	10 min	2.1
		30 min	2.2
		60 min	2.3
		90 min	2.4
3	20%	2min 45sec	3.1
		5 min	3.2
		10 min	3.3
		20 min	3.4
		30 min	3.5
4	20%	1 min	4.1
		2 min	4.2
		5 min	4.3
		10 min	4.4
		20 min	4.5
		30 min	4.6
5	20%	10 min	5.A
	100%	90 min	5.B

TABLE 3.1 – *Séries d'échantillons de nanotubes de carbone soniqués. Dans chaque série, les échantillons subissent des sonications de même puissance mais pendant des durées différentes.*

### 3.3. Résultats de caractérisation des échantillons

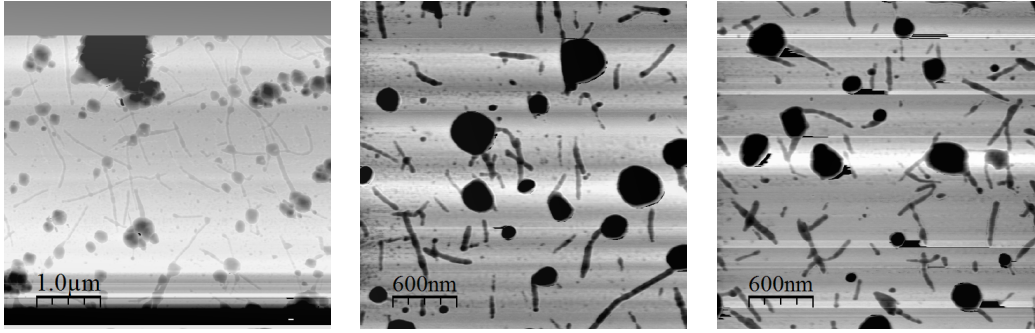


FIGURE 3.12 – *Nanotubes de carbone en fagots après sonication, vus par microscope à force atomique à différents endroits de la surface. Sur la figure, les micelles contenant des nanotubes sont des traces noires. Les taches rondes sont des impuretés.*

des fagots, probablement parce que les micelles d'épaisseur autour de 1 nm sont difficiles à détecter.

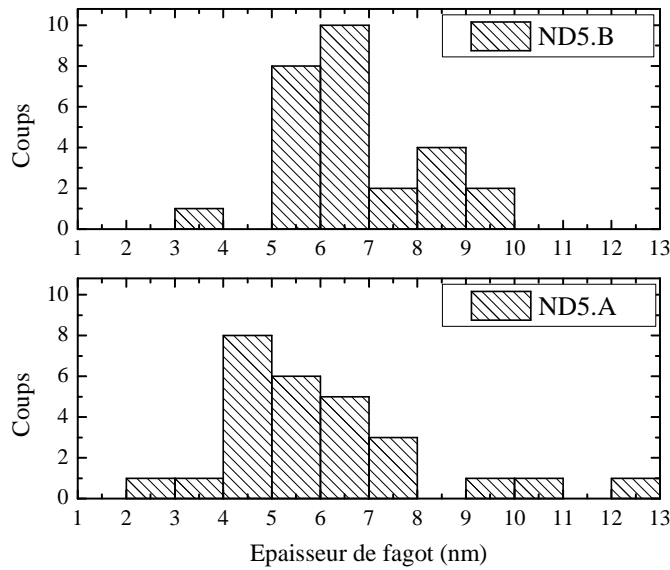


FIGURE 3.13 – *Statistiques sur l'épaisseur des nanotubes. (5.A) : l'échantillon soniqué à puissance 20% pendant 10 minutes. (5.B) : l'échantillon soniqué à puissance 100% pendant 90 minutes.*

Nous avons alors procédé à d'autres mesures, par microscopie SEM, sur ces deux mêmes échantillons. À l'inverse de la microscopie AFM, les images sont prises sur des zones plus denses en nanotubes et donnent une vue plus générale des effets de la sonication. La résolution de microscopie SEM ne nous permet pas d'estimer avec précision l'épaisseur des fagots. Sur la figure 3.14 est présenté l'échantillon 5.A (faible sonication). Les nanotubes s'agrégent en des cordes très longues, contenant probablement un grand nombre de nanotubes par corde. En revanche, nous n'avons

pas vu par SEM des cordes plus courtes.

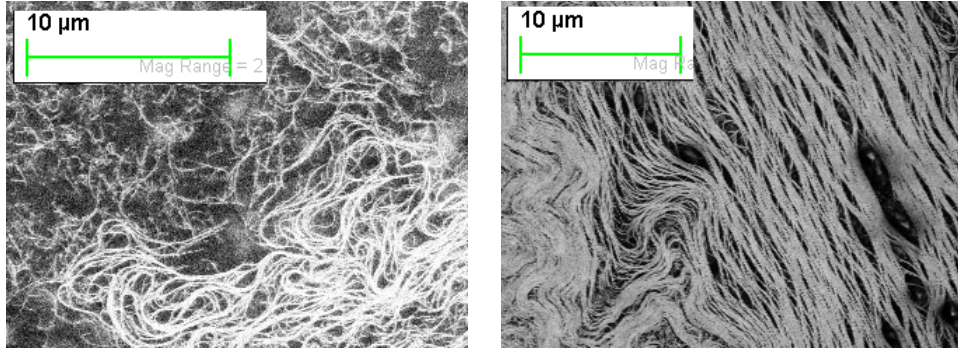


FIGURE 3.14 – Images SEM de l'échantillon 5.A (puissance 20% pendant 10 minutes). Figure à gauche : une zone centrale, figure à droite : une zone frontière où les cordes sont très entassées à cause du dépôt à la tournette.

La figure 3.15 montre les images prises sur l'échantillon 5.B (forte sonication). Cette image montre que, si la sonication désagrège les fagots, elle s'accompagne également d'une réduction de la longueur des tubes. Nous constatons en effet (figure en haut à gauche) que la longueur moyenne des cordes de nanotubes est plus faible que dans le cas précédent. Dans l'échantillon 5.B il y a plus de cordes de faible longueur que dans l'échantillon 5.A. Ces cordes plus courtes correspondent probablement à des fagots de faible nombre de nanotubes (indiqués par les flèches blanches sur la figure du bas). Nous n'avons malheureusement pas pu quantifier statistiquement la proportion des nanotubes isolés, et nous nous limiterons à ces conclusions qualitatives.

#### 3.3.2 Absorption linéaire

Après ces quelques études structurales, nous abordons à présent les premiers résultats de caractérisation optique. La figure 3.16 montre comme exemple les spectres d'absorption linéaire des solutions de nanotubes de la 2ème série. Nous constatons tout d'abord que le profil spectral est le même pour les différents échantillons. On observe deux pics d'absorption inhomogène vers 0,75 eV et 1,3 eV. On distingue un troisième pic beaucoup moins marqué vers 1,9 eV. Si on se rapporte à la figure 3.8, ces trois pics d'absorption correspondent à des transitions  $S_{11}$ ,  $S_{22}$  et  $M_{11}$  de nanotubes de diamètre  $1,2 \pm 0,2$  nm. Chacun de ces pics inhomogènes est composé d'un certain nombre de sous-pics qui correspondent à des classes de chiralités différentes.

L'effet principal est l'augmentation de la densité optique avec l'énergie déposée par sonication dans les solutions. Nous constatons d'abord que visuellement la solution devient de plus en plus homogène et plus foncée au cours de la sonication. Comme le montre la figure 3.17, la densité optique à une longueur d'onde donnée ( $\lambda = 1550$  nm) augmente dans toute la gamme de puissance de sonication que nous avons explorée. Les disparités entre séries d'échantillons peuvent être expliquées

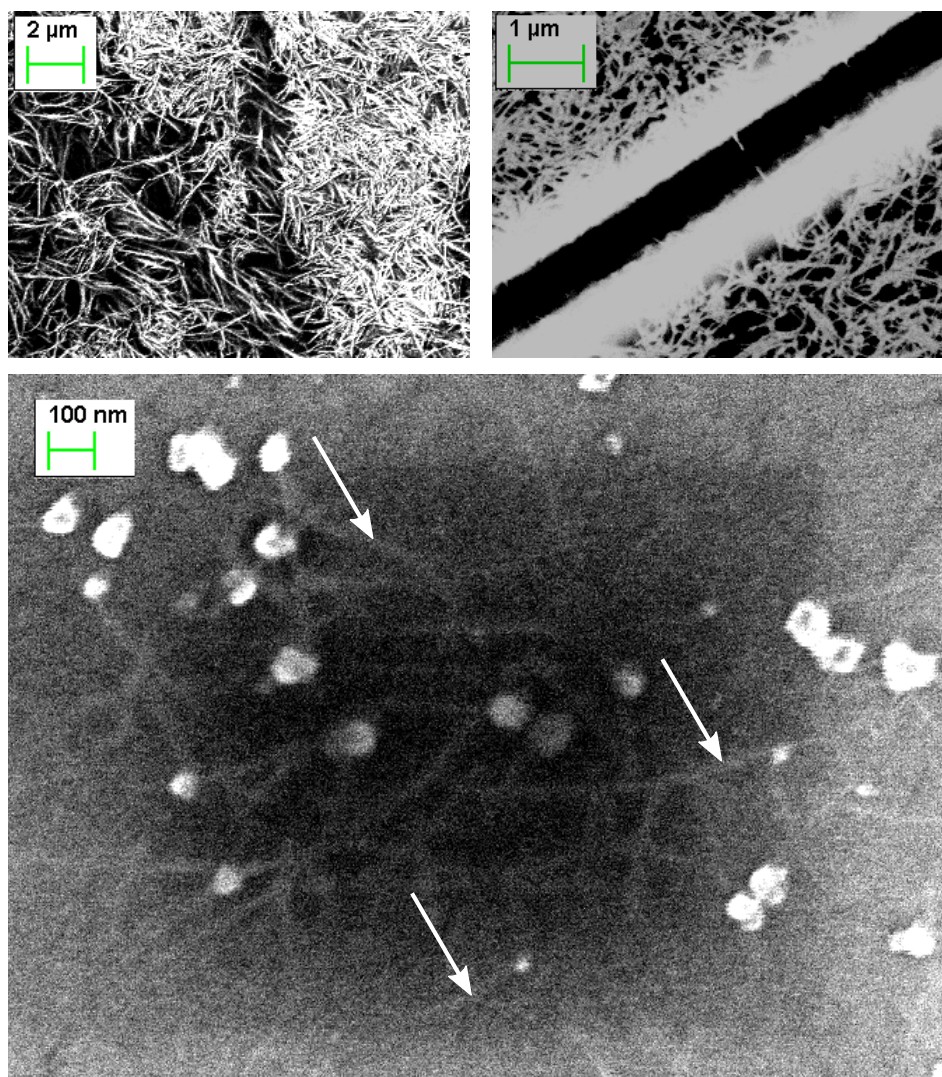


FIGURE 3.15 – Images SEM de l'échantillon 5.B (puissance 100% pendant 90 minutes). Figure du haut à gauche : une zone centrale, figure du haut à droite : autour d'une fissure de la couche déposée desséchée (remarquer les nanotubes étendus entre deux plaques). Figure du bas : une image haute résolution. On remarque la présence des nanotubes courts et de petit diamètre, ce qui n'est pas observé sur l'échantillon 5.A qui a subi une faible sonication.

par l'inhomogénéité des solutions et le fait que l'efficacité de la sonication par doigt ultrason varie d'une série à l'autre, même avec les puissances et durées identiques.

Du point de vue de l'absorption linéaire, la sonication contribue ainsi à augmenter la quantité de matière dispersée dans la solution, sans effet notable de structuration du spectre en différentes classes de chiralité [3.18]. La spectroscopie de photoluminescence, comme on va le voir, confirmera la structure des spectres d'absorption

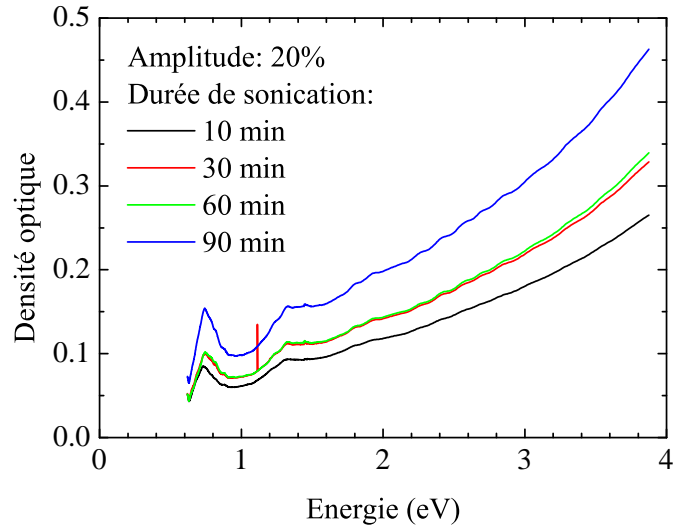


FIGURE 3.16 – Spectres d'absorption linéaire des nanotubes de la série 2. Des nanotubes ont subi une sonication de puissance 20%, la durée de sonication est de 10 - 30 - 60 - 90 minutes.

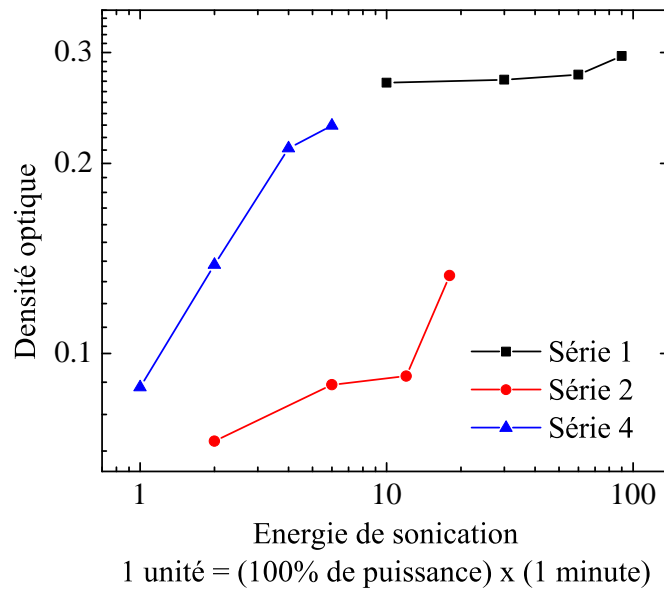


FIGURE 3.17 – La densité optique à  $\lambda=1550$  nm en fonction de l'énergie de sonication. L'énergie de sonication est définie comme le produit (puissance)  $\times$  (durée).

### 3.3.3 Photoluminescence

Alors que l'absorption linéaire nous donne une information globale sur l'ensemble des nanotubes, individuels ou non, mis en solution, la spectroscopie de PL



### 3.3. Résultats de caractérisation des échantillons

sélectionne intrinsèquement les nanotubes ou fagots de rendement radiatif élevé. Ainsi, l'intensité de PL est un estimateur du nombre de nanotubes effectivement individualisés par la sonication.

Pour effectuer les mesures de PL, les solutions de nanotubes sont excitées par des lasers à 532 nm (2,33 eV) ou 905 nm (1,37 eV). La figure 3.18 montre des spectres de PL obtenus à partir de la série 2 (puissance 20%, durée de sonication 10 - 30 - 60 - 90 minutes). La coupure vers 1600 nm ( $\sim 0,775$  eV) est due à la réponse de la photodiode. Sur ces spectres, on observe des pics bien distincts qui correspondent aux différentes chiralités des nanotubes semiconducteurs, dont la raie d'absorption correspondante est centrée à 0,75 eV. La correspondance entre les spectres d'absorption et de PL est illustrée à partir de l'échantillon (2.3) (figure 3.19).

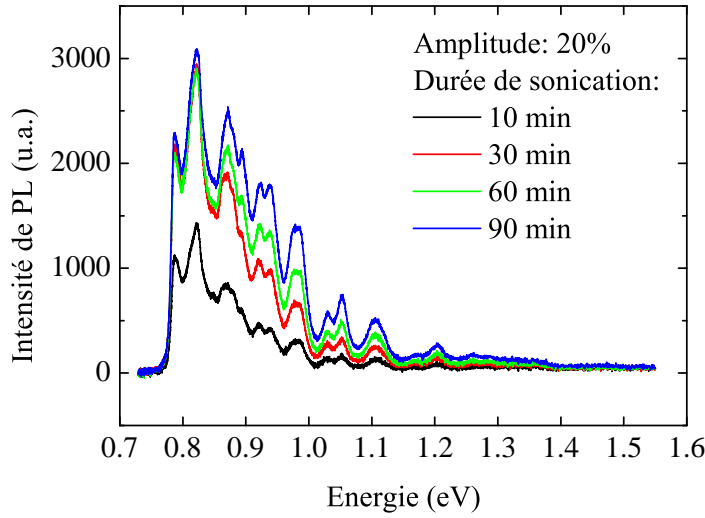


FIGURE 3.18 – Spectres de PL des nanotubes de la série 2.

Nous avons ensuite étudié la dépendance de l'intensité de PL en fonction de l'énergie de sonication. La figure 3.20 représente l'intensité de PL à  $\lambda = 1550$  nm ( $\sim 0,8$  eV) en fonction du produit (puissance)  $\times$  (durée de sonication) qui caractérise l'énergie de sonication. Sur la figure, on voit que la série 4 (courbe bleue) se raccorde mal avec les autres mesures, ceci pourrait être dû soit à l'efficacité non-constante de la sonication entre différentes séries (comme on l'a vu aussi sur les spectres d'absorption linéaire), soit tout simplement au réglage de la sensibilité et de l'ouverture du détecteur lors de la mesure de PL. La solution a par ailleurs gelé partiellement pendant la sonication.

Nous constatons que le signal de PL augmente avec l'énergie de sonication jusqu'à 5 unités (l'équivalent de 20% de puissance pendant  $\sim 25$  minutes), puis stagne (courbe verte - série 3 et courbe rouge - série 2), et diminue enfin aux fortes sonications (courbe noire, série 1). L'augmentation s'explique naturellement par la séparation des nanotubes individuels des fagots ; la diminution provient vraisem-

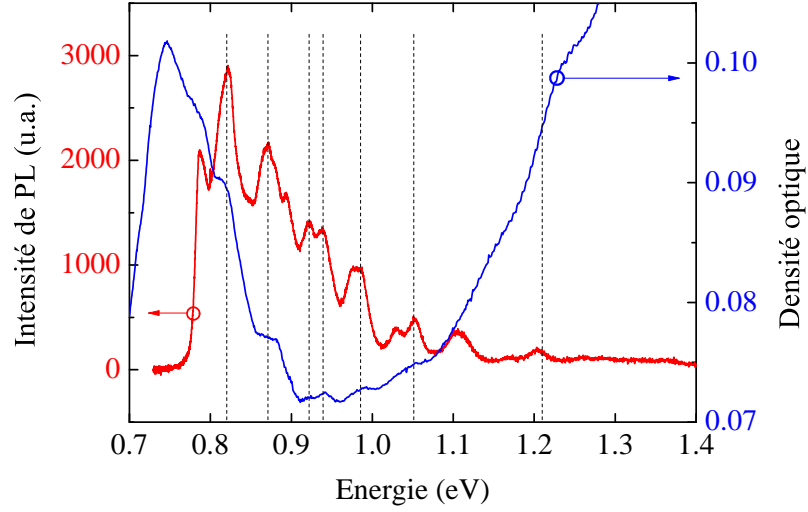


FIGURE 3.19 – Correspondance, présentée par des traits en pointillés, entre des sous-pics d'absorption (courbe bleue) et des sous-pics de PL (courbe rouge) de l'échantillon (2.3) (cf. tableau 3.1).

blement de l'augmentation de la densité de défauts induite par les sonications prolongées. Ainsi, pour maximiser le signal de PL, il est préférable d'effectuer une sonication modérée, de puissance de quelques dizaines pourcents pendant quelques 20 minutes – un temps suffisamment long pour que l'efficacité de la sonication soit homogène et une puissance modérée pour ne pas introduire trop de défauts aux nanotubes.

Les résultats de mesure qui sont présentés dans la suite ont été obtenus sur des échantillons de la série 1 (échantillon 1.3 pour l'étude en température) et 2 (échantillon 2.3 pour l'étude en puissance d'excitation) dont les niveaux de signal de PL sont, à part la série 4, parmi les plus élevés.

### 3.4 Mesure de la largeur homogène excitonique

Les travaux présentés dans cette partie ont pour objectif d'étudier les mécanismes de déphasage exciton-exciton et exciton-phonon dans des nanotubes de carbone, et d'identifier les propriétés spécifiques de ces nanostructures quasi-unidimensionnelles. Pour cela, nous avons appliqué la technique de spectroscopie de hole-burning à des échantillons de nanotubes présentant un important signal de PL (série 1 et série 2) afin de limiter l'efficacité des processus de relaxation non-radiatifs, susceptibles de réduire la saturation d'absorption des transitions excitoniques dans les nanotubes. À titre indicatif, aucun signal de hole-burning n'a été détecté sur des échantillons bruts, présentant essentiellement des nanotubes agrégés en fagots.

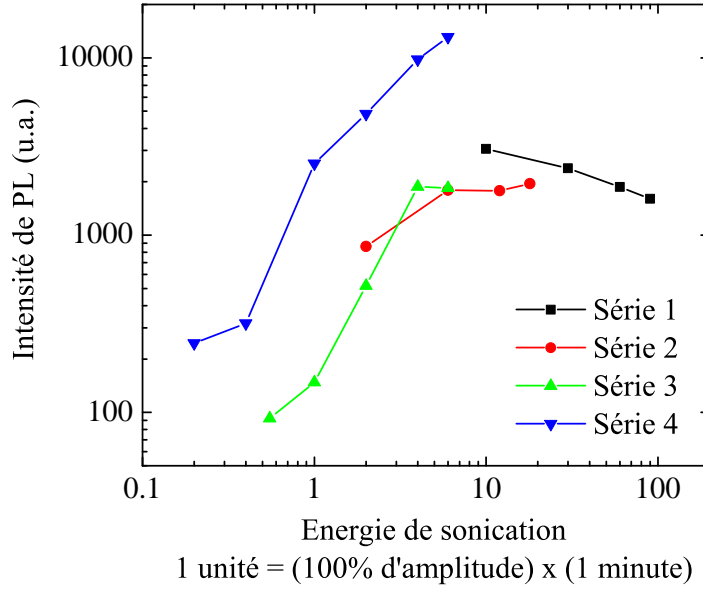


FIGURE 3.20 – L'intensité de PL à  $\lambda = 1550$  nm en fonction de l'énergie de sonication. L'énergie de sonication est définie comme le produit (puissance)  $\times$  (durée).

#### 3.4.1 Spécificités expérimentales

L'alignement des faisceaux pompe et sonde est fait grâce à un échantillon de diaphragmes sur verre, comme il est décrit dans le chapitre 1. Il n'est en effet pas envisageable de déposer des diaphragmes directement sur chaque échantillon de nanotubes comme avec l'échantillon de boîtes quantiques GaN/AlN. Une fois que les deux faisceaux sont alignés, nous enlevons l'échantillon de diaphragmes et à sa place, l'échantillon de nanotubes déposé sur substrat en verre est collé (figure 3.21). Suivant l'axe  $x$  (normal au plan du substrat), la position de l'échantillon est alors légèrement décalée par rapport à celle du diaphragme (le décalage selon  $x$  est environ 10 à 20  $\mu\text{m}$ ) ; ce à cause du jeu mécanique, de la différence en épaisseur des substrats et de la couche de laque argent. Par ailleurs, la position de l'échantillon change d'une température à l'autre par l'effet de dilatation thermique. En revanche, la couche de nanotubes-dans-gélatine, que nous estimons d'épaisseur d'une centaine de  $\mu\text{m}$ , est suffisamment épaisse pour que nous puissions aligner l'échantillon avec le point de superposition des faisceaux “à la main” – c'est-à-dire en déplaçant finement le cryostat suivant l'axe  $x$  grâce à des vérins micrométriques. Le bon alignement se manifeste par un signal pompe-sonde marqué de quelques  $\mu\text{V}$ , bien au-dessus du niveau de bruit qui est de l'ordre du dixième de  $\mu\text{V}$ .

Un déplacement suivant les axes  $y$  et  $z$  permet d'examiner différents endroits de l'échantillon à la recherche du signal pompe-sonde, étant donné que la répartition des nanotubes sur la surface de l'échantillon déposé n'est pas homogène.



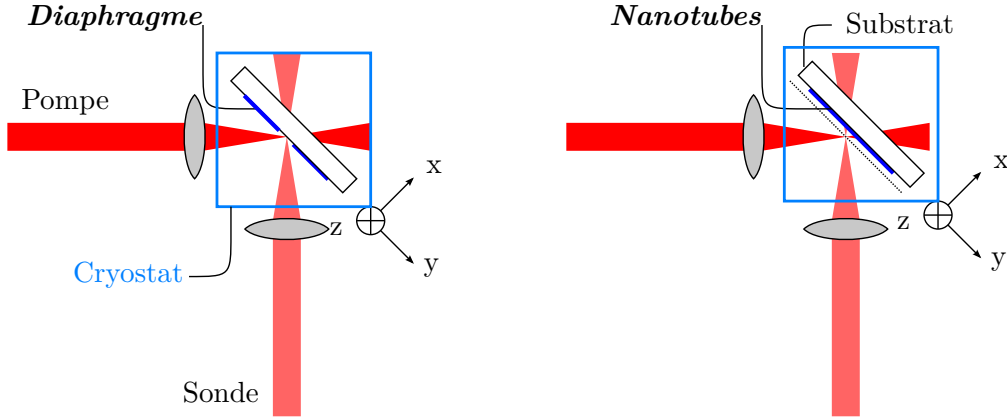


FIGURE 3.21 – La recherche du signal pompe-sonde pour un échantillon de nanotubes déposé sur substrat en verre se fait en déplaçant très finement l'échantillon suivant l'axe  $x$  par rapport à la position du porte-échantillon sur la partie gauche de la figure. La ligne en pointillés de la figure à droite indique la bonne position de l'échantillon de nanotubes.

### 3.4.2 Résultats de mesure

À titre d'exemple, les figures 3.22 et 3.23 montrent le spectre obtenu sur un échantillon de la série 1 dont le niveau du signal de PL est parmi les plus élevés, superposé sur le spectre d'absorption linéaire et celui de PL. La phase du signal pompe-sonde est relative à la phase du signal de transmission de la pompe, ainsi un signal positif correspond au photo-blanchiment et un signal négatif correspond à la photo-absorption.

Sur le spectre obtenu, le signal pompe-sonde nonlinéaire  $\Delta T/T$  présente une composante de photo-blanchiment bien prononcée, centrée à l'énergie de la pompe (0,8 eV), avec une amplitude de  $3 \cdot 10^{-4}$  et une largeur à mi-hauteur (FWHM)  $\Gamma_{hb} \sim 8,5$  meV. Ce signal, qui n'est jamais observé sur un échantillon de gélatine pure déposé sur verre, est attribué au signal de hole-burning excitonique des nanotubes de carbone. Cette composante de photo-blanchiment est superposée avec un signal négatif qui correspond à une photo-absorption résiduelle non-résonnante qui est détectée même à très grand désaccord pompe-sonde, comme l'illustre la figure 3.24.

Pour réaliser cette expérience, nous avons utilisé pour le faisceau de sonde un laser à super-continuum de la marque "Fianium", qui délivre jusqu'à 6 W de puissance intégrée sur la plage spectrale 400–2000 nm. Nous avons filtré spectralement le laser à l'aide d'un monochromateur, puis couplé sa sortie à une fibre optique monomode. La faible densité de puissance spectrale explique le rapport signal/bruit moins bon qu'avec le laser monochromatique accordable ECL. Le but de cette expérience a été de chercher (sans succès malheureusement) une signature biexcitonique en photo-absorption en explorant une plage spectrale plus large (que celle du laser ECL qui est de 1520–1600 nm) autour de 1550 nm, mais nous avons été limités par la coupure de la photodiode vers 1700 nm.

### 3.4. Mesure de la largeur homogène excitonique

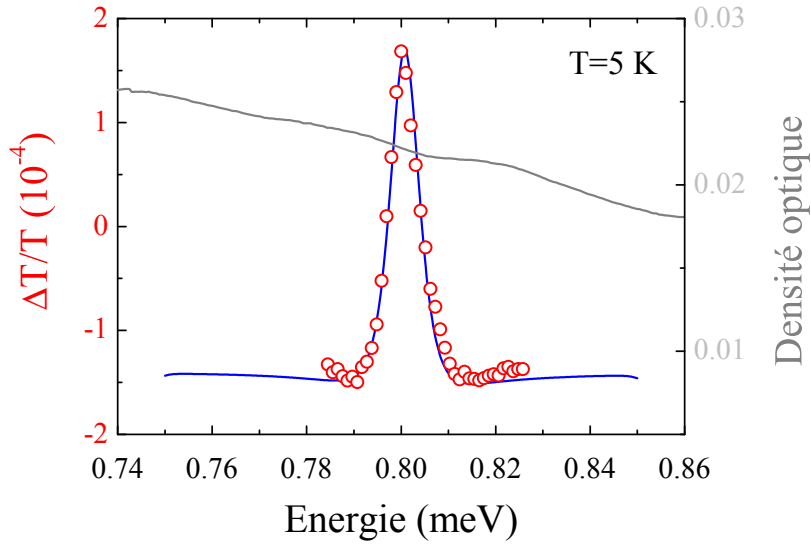


FIGURE 3.22 – Exemple d'un spectre de hole-burning obtenu avec un échantillon de nanotubes de carbone de la série 1, sonication : puissance 100% et durée 90 minutes, superposé avec le spectre d'absorption linéaire.

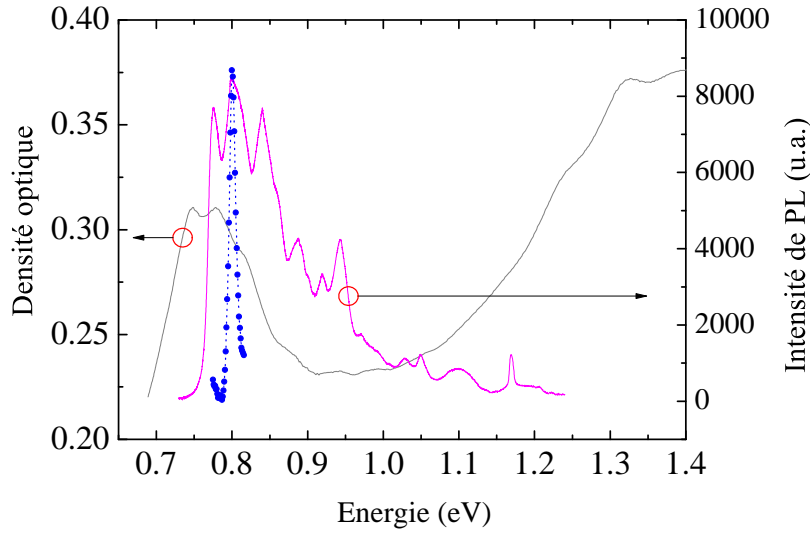


FIGURE 3.23 – Exemple d'un spectre de hole-burning obtenu avec un échantillon de nanotubes de carbone de la série 1, sonication : puissance 100% et durée 90 minutes, superposé avec le spectre d'absorption linéaire et de photoluminescence.

Afin d'étudier les mécanismes de relaxation excitonique dans les nanotubes de carbone, nous avons effectué des mesures de hole-burning en fonction de deux paramètres :

- Des mesures en fonction de la puissance de pompe. Ceci permet de faire

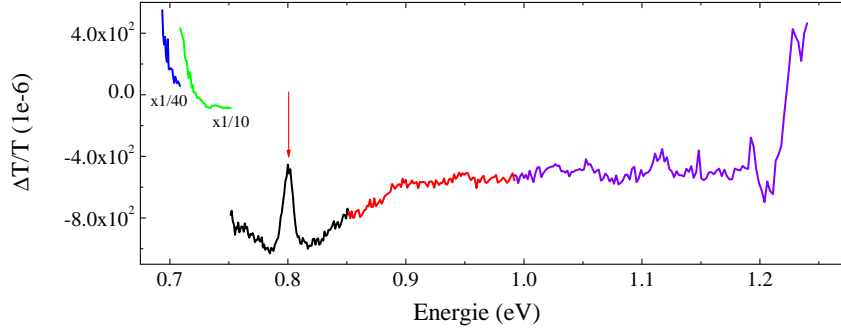


FIGURE 3.24 – Un spectre de hole-burning obtenu avec un faisceau de sonde issu du laser “Fianium”. La flèche montre le trou spectral induit par la pompe à 1550 nm (0,8 eV). Il s’agit d’un signal de photo-blanchiment puisque la phase est inversée. La coupure vers 1700 nm (0,75 eV) est probablement due à la photodiode de sonde en InGaAs.

varier le nombre d’excitons photo-cr  s, ainsi étudier l’influence de la densité excitonique sur la nonlinéarité.

- Des mesures en fonction de la température, qui permet d’étudier le couplage aux phonons.

### 3.5 Nonlinéarités excitoniques 1D

Dans cette section, nous allons discuter les différents processus d’interaction exciton-exciton à partir de nos résultats expérimentaux de hole-burning en fonction de la puissance de pompe. L’existence du signal pompe-sonde provient de la nonlinéarité excitonique des nanotubes de carbone. Cette situation est radicalement différente de celle des transitions intrabandes dans les boîtes quantiques GaN/AlN discutée dans le chapitre précédent, et plus généralement des systèmes atomiques, où la pompe modifie la population électronique du niveau fondamental et de du niveau excité. Rappelons que la différence de population ainsi que l’absorption est alors réduite selon l’équation 1.3 (page 18) :

$$\Delta N = \frac{\Delta N_0}{1 + S}$$

ce qui est à l’origine de la nonlinéarité électronique dans ces systèmes.

La physique est différente dans le cas de la transition à 1,55   m dans des nanotubes de carbone que nous étudions. Les excitations élémentaires sont des excitons qui sont des paires électron-trou (e-h) liées par interaction coulombienne. Les excitons sont donc des bosons (spin total 0) composés d’électron et de trou qui sont des fermions. La nature bosonique laisse penser qu’*a priori*, le facteur d’occupation d’un état donné n’est pas limité; mais puisque l’électron et le trou composants de l’exciton sont des fermions, il existe bien un effet de remplissage de l’espace des phases. En plus, les électrons et trous de différents excitons sont

en interaction coulombienne. Ce sont ces mécanismes qui sont responsables des nonlinéarités dans les nanotubes de carbone.

La figure 3.25 montre des spectres de hole-burning pour différentes puissances de pompe. On observe un élargissement en puissance et une variation d'amplitude que nous allons analyser quantitativement.

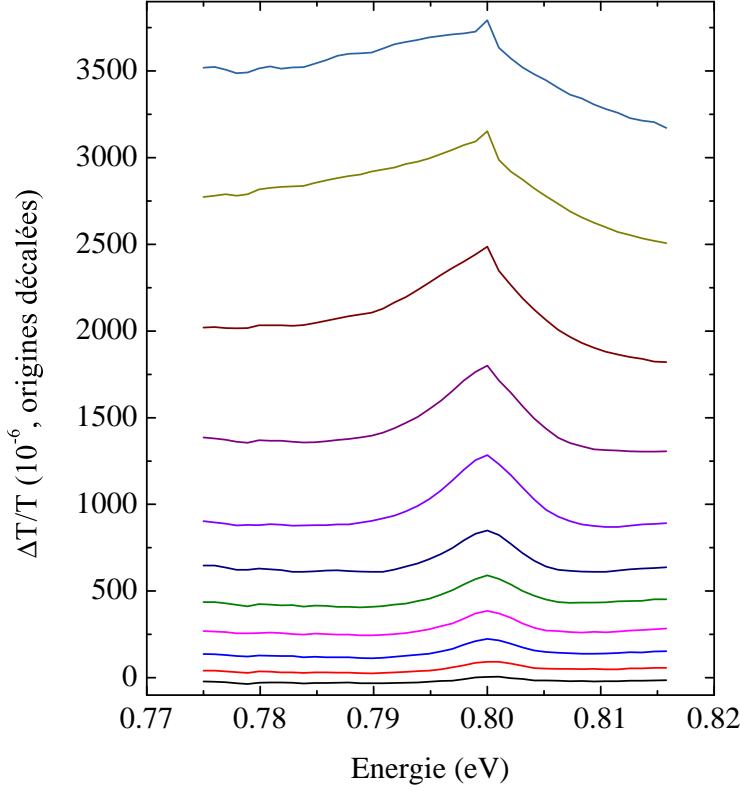


FIGURE 3.25 – Spectres de hole-burning pour différentes puissances de pompe. Les expériences ont été faites à 10 K.

Basé sur le modèle de Schmitt-Rink–Chemla–Miller pour des puits quantiques semiconducteurs [3.35], nous écrivons la susceptibilité linéaire, dont la partie imaginaire est le coefficient d'absorption  $\alpha = (\omega/c)\text{Im}\chi$  :

$$\chi = \sum_n \frac{f_n}{E - E_n + i\Gamma_n/2} \quad (3.25)$$

où la somme est prise sur toutes les résonances  $E_n$ . Les paramètres  $f_n$  et  $\Gamma_n$  correspondent respectivement à la force d'oscillateur et à la largeur spectrale de chaque résonance. Dans le cadre de notre travail, nous étudions uniquement la transition  $S_{11}$  dans des nanotubes semiconducteurs et nous considérons que les autres transitions sont négligeables. Ainsi seule la résonance  $E_0 = S_{11}$  est retenue :

$$\chi = \frac{f}{E - E_0 + i\Gamma/2} \quad (3.26)$$

La susceptibilité linéaire d'un ensemble inhomogène est la convolution de la susceptibilité linéaire homogène  $\chi$  et la distribution inhomogène de l'énergie de résonance  $n(E_0)$  que nous supposons donnée par une loi gaussienne de largeur  $\Omega$  très large devant  $\Gamma$ .

Le système est nonlinéaire si un (ou plus) des trois paramètres  $E_0$ ,  $f$  et  $\Gamma$  varie avec l'intensité d'excitation. Nous supposons qu'à faible saturation, la variation de l'énergie de transition  $E_0$  est négligeable, ce qui est confirmé par des expériences de micro-PL sur nanotubes uniques suspendus [3.11]. Les mécanismes responsables des nonlinéarités sont donc la réduction de force d'oscillateur et l'augmentation de la largeur homogène. Nous allons dans la suite étudier théoriquement ces phénomènes afin d'interpréter et analyser quantitativement nos résultats expérimentaux.

#### 3.5.1 Réduction de force d'oscillateur

Avec l'intensité d'excitation, le nombre d'excitons photo-crées augmente. Dans la limite de faible saturation, nous ne retenons que des termes linéaires en densité excitonique  $n = N/L$  où  $N$  est le nombre d'excitons et  $L$  la longueur du nanotube. La variation de force d'oscillateur s'écrit :

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{n}{n_s} \quad (3.27)$$

où  $n_s$  est la densité de saturation ( $n \ll n_s$ ). Le signe  $-$  indique une diminution de la force d'oscillateur avec  $n$ . La densité excitonique  $n$  sera estimée en fonction de l'intensité de pompe. La valeur stationnaire de  $n$  dépend des paramètres caractéristiques de la relaxation de population dans les nanotubes, qui font intervenir le pompage (de taux  $G$ ), la relaxation linéaire (de taux  $\gamma_R$ ) et un processus de recombinaison de type Auger (de taux  $\gamma_A$ ). L'estimation de  $n$  est détaillée à la section 3.5.4.

Deux mécanismes contribuent à la détermination de  $n_s$ . Le premier est dû au caractère fermionique de l'électron et du trou. À mesure que les excitons sont créés, l'espace des phases électronique et l'espace des phases de trou se remplissent, il y a de moins en moins d'états disponibles pour la création d'excitons ce qui induit une diminution de force d'oscillateur. La deuxième provient de l'interaction coulombienne entre électrons et trous : la présence d'autres excitons modifie la fonction d'onde de l'exciton ce qui modifie également  $f$ .

**Remplissage d'espace des phases :** on notera cette contribution *PSF* pour *phase-space filling*. La variation relative de la force d'oscillateur due au remplissage d'espace des phases s'écrit, d'après [3.35] :

$$\left. \frac{\delta f}{f} \right|_{PSF} = -\frac{1}{L} \sum_k [f_e(k) + f_h(k)] \frac{u(k)}{u(r=0)} \quad (3.28)$$

où  $L$  est la longueur du nanotube,  $f_e(k)$  et  $f_h(k)$  sont respectivement les densités d'occupation des états électroniques et de trou,  $u(r)$  la fonction d'onde excitonique

du mouvement relatif et  $u(k)$  sa transformée de Fourier.

$$u(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikr} u(r) dr \quad (3.29)$$

La fonction d'onde excitonique unidimensionnelle de l'état fondamental et sa transformée de Fourier s'écrivent [3.36] :

$$u_{1S}(r) = \frac{1}{\sqrt{2a_{1D}}} e^{-\frac{r}{2a_{1D}}} \quad (3.30a)$$

$$u_{1S}(k) = \frac{2\sqrt{2a_{1D}}}{4a_{1D}^2 k^2 + 1} \quad (3.30b)$$

Les facteurs d'occupation d'électron et de trou sont supposés donnés par [3.37] :

$$f_e(k) = f_h(k) = \frac{n}{2} |u(k)|^2 \quad (3.31)$$

qui vérifie la relation :

$$\sum_{\vec{k}, \sigma} f_e(k) = nL \quad (3.32)$$

où  $nL$  est le nombre total d'excitons créés,  $L$  étant la longueur du nanotube. Par le même principe de calcul que dans le cas 2D [3.37], nous obtenons pour la réduction de force d'oscillateur :

$$\frac{\Delta f}{f} = -3na_{1D} \quad (3.33)$$

Définissons la densité de Mott qui correspond à un remplissage compact de l'espace réel par des excitons de "diamètre"  $2a_{1D}$  :

$$\frac{1}{n_M} = 2a_{1D} \quad (3.34)$$

En comparant l'expression trouvée pour la réduction de force d'oscillateur à l'équation 3.27, nous trouvons l'expression de la densité de saturation :

$$\begin{aligned} \left. \frac{1}{n_s} \right|_{PSF} &= 3a_{1D} \\ &= \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{n_M} \end{aligned} \quad (3.35)$$

**Interaction d'échange entre excitons :** cette deuxième contribution sera notée *EWR* pour *exciton wave-function renormalization*. La réduction de force d'oscillateur qui s'en déduit s'écrit de manière générale :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\Delta f}{f} \right|_{EWR} &= \sum_{n_e \neq 1S} \left[ \frac{\langle S_{11} | H - H_0 | n_e \rangle}{\omega_{S_{11}} - \omega_{n_e}} \cdot \frac{u_{n_e}^*(r=0)}{u_{1S}^*(r=0)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\langle n_e | H - H_0 | S_{11} \rangle}{\omega_{S_{11}} - \omega_{n_e}} \cdot \frac{u_{n_e}(r=0)}{u_{1S}(r=0)} \right] \end{aligned} \quad (3.36)$$

### Chapitre 3. Nonlinéarités excitoniques 1D

où la somme porte sur tous les états  $|n_e\rangle$  différents de  $|1S\rangle$ . Suivant la méthode de calcul de Ciuti et al [3.38], cette expression peut se reformuler :

$$\left. \frac{\Delta f}{f} \right|_{EWR} = -n \cdot \frac{u_{n_e}^*}{u_{1S}^*} \cdot \sum_{k,k'} \frac{V(k-k') [\phi^*(k) |\phi(k')|^2 - \phi^*(k') |\phi(k)|^2]}{\frac{\hbar^2 k'^2}{2\mu} + \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2\mu}} \quad (3.37)$$

où  $n$  est la densité excitonique,  $\kappa = 1/(2a_B)$  et  $\mu$  la masse réduite de l'exciton ( $1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$ ).

Schmitt-Rink et al. [3.37], Ciuti et al. [3.38] ont calculé la réduction de force d'oscillateur pour le cas 2D des puits quantiques. Par le même principe, nous avons transposé les calculs au cas 1D des nanotubes.

Nous avons appliqué le même principe de calcul pour le cas 1D des nanotubes de carbone, en prenant la fonction d'onde excitonique 1D (équation 3.30). Le résultat est le suivant :

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{1}{2} n a_{1D} \quad (3.38)$$

et donc

$$\begin{aligned} \left. \frac{1}{n_s} \right|_{EWR} &= \frac{1}{2} a_{1D} \\ &= \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{n_M} \end{aligned} \quad (3.39)$$

**Bilan :** en premières approximations, on peut additionner ces deux contributions :

$$\begin{aligned} \frac{1}{n_s} &= \left. \frac{1}{n_s} \right|_{PSF} + \left. \frac{1}{n_s} \right|_{EWR} \\ &= \left( \frac{3}{2} + \frac{1}{4} \right) \cdot 2a_{1D} = \frac{7}{4} \cdot \frac{1}{n_M} \end{aligned} \quad (3.40)$$

Avec cette notation nous réécrivons l'expression de la densité de saturation excitonique dans les deux cas :

$$\frac{1}{n_s} = \begin{cases} \left( \frac{32}{7} + 3, 94 \right) \cdot \frac{1}{n_M} & \text{cas 2D,} \\ \left( \frac{3}{2} + \frac{1}{4} \right) \cdot \frac{1}{n_M} & \text{cas 1D.} \end{cases} \quad (3.41)$$

Premièrement, on constate que les coefficients sont plus petits dans le cas 1D ( $3/2$  et  $1/4$ ) que dans le cas 2D ( $32/7$  et  $3,94$ ). Ceci indique que dans le cas 1D, les interactions inter-excitons sont réduites par rapport au cas 2D. Deuxièmement, dans le cas 2D, les contributions dues au PSF (remplissage d'espace des phases) et au EWR (renormalisation des fonctions d'onde) sont comparables. Dans le cas 1D, l'effet du PSF est 6 fois plus élevé que celui du EWR.

La figure 3.26 illustre de façon schématique le remplissage compact de l'espace réel par des excitons.

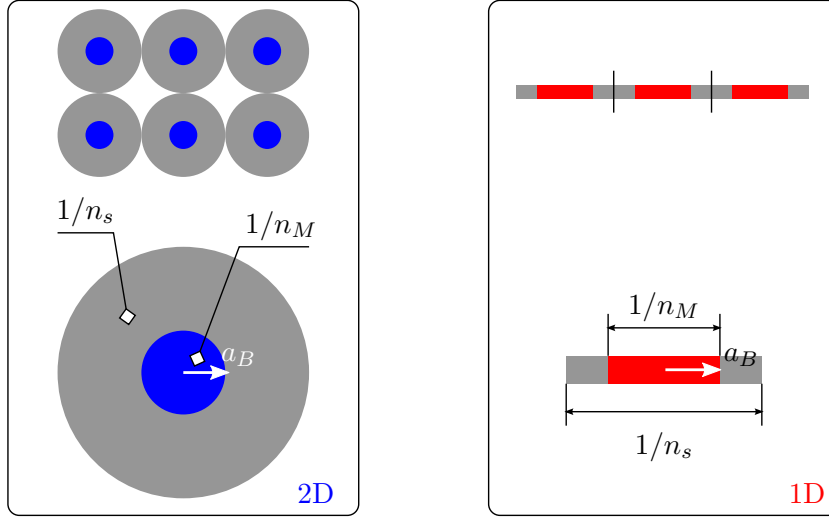


FIGURE 3.26 – Représentation schématique du remplissage de l’espace réel par des excitons à 2D et 1D.  $n_M$  est la densité de Mott et  $n_s$  la densité de saturation.

### 3.5.2 Élargissement collisionnel exciton-exciton

#### Collisions exciton-exciton

Sur la figure 3.30, nous allons constater que la contribution de l’élargissement collisionnel  $\Delta\Gamma/\Gamma$  à la nonlinéarité excitonique est d’un ordre de grandeur plus élevée que celle de la renormalisation de force d’oscillateur  $\Delta f/f$ , ce qui indique le rôle déterminant de l’élargissement collisionnel dans la relaxation excitonique. Dans cette sous-section, nous discuterons plus en détails les processus de collision exciton-exciton qui sont à l’origine de l’élargissement homogène excitonique.

Sur la figure 3.27 l’élargissement homogène  $\Delta\Gamma$  est tracé en fonction de l’intensité de pompage (carrés pleins) sur une échelle logarithmique. Nous supposons une dépendance linéaire de l’élargissement homogène en fonction de la densité excitonique  $n$ . Cette hypothèse est valable pour de faibles intensités d’excitation, et des calculs de la section 3.5.2 la confirmeront. Nous en déduisons ainsi une dépendance *sous-linéaire* de  $n$  en fonction de l’intensité de pompage, ce qui est la signature des processus d’interaction à plusieurs excitons qui provoquent une relaxation de population. En effet, des études expérimentales et théoriques ont permis de mettre en évidence deux types de processus : l’*annihilation exciton-exciton* (EEA pour “Exciton-Exciton Annihilation”) et la *diffusion exciton-exciton* (EES pour “Exciton-Exciton Scattering”). Les processus à 3 excitons ou plus ont probablement des effets négligeables. La figure 3.28 illustre ces deux types d’interaction collisionnelle exciton-exciton, qui sont susceptibles de provoquer la relaxation de population (EEA) et de cohérence excitonique (EEA ainsi que EES), et par conséquent un élargissement homogène.



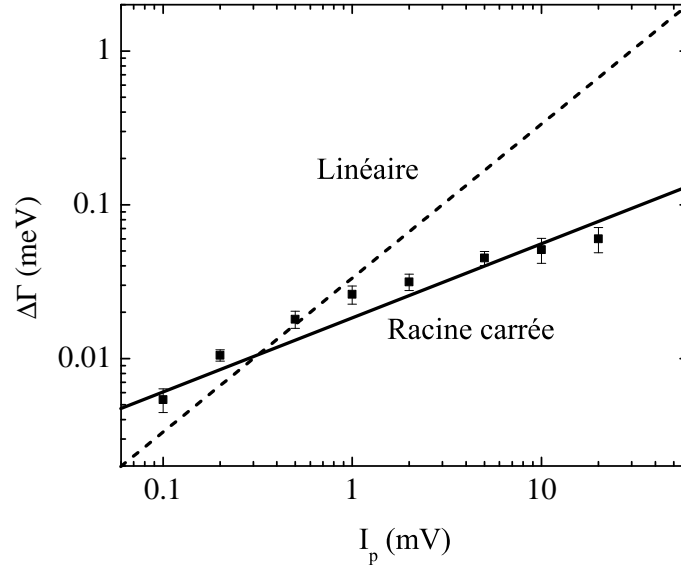


FIGURE 3.27 – Élargissement homogène  $\Delta\Gamma$  en fonction de l'intensité de pompe. La droite rouge en tireté indique une dépendance linéaire et la droite bleue en continu une dépendance en racine carrée.

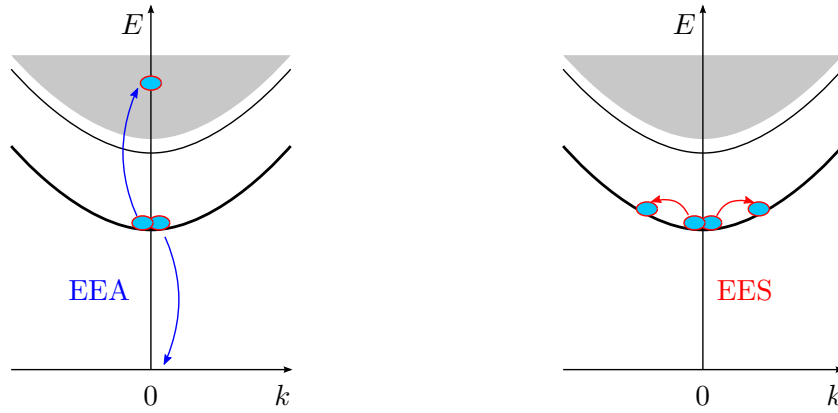


FIGURE 3.28 – Deux types d'interaction collisionnelle exciton-exciton. 1-Processus d'annihilation exciton-exciton (EEA) : un exciton se recombine et transfère son énergie à l'autre exciton qui est promu à un état plus haut. 2-Processus de diffusion exciton-exciton (EES) : les deux excitons se repoussent et s'éloignent du bas de bande  $k = 0$ . EEA provoque une relaxation de population et donc de cohérence, tandis que EES ne modifie pas la population et provoque uniquement la relaxation de cohérence.

### Annihilation exciton-exciton (EEA)

Dans un processus EEA (recombinaison du type Auger), suite à la collision de deux excitons, l'un se recombine et cède toute son énergie à l'autre qui est par

conséquent promu à un état de plus haute énergie (qui se trouve probablement dans le continuum des états non-liés comme l'illustre la figure 3.28). Ce processus a été observé dans les nanotubes de carbone par différents groupes en utilisant la technique de spectroscopie résolue en temps [3.39–3.41]. Dans nos expériences, EEA entraîne une dépendance sous-linéaire de la densité excitonique dans un régime stationnaire (voir l'équation 3.53).

La contribution du processus EEA à l'élargissement collisionnel s'écrit [3.36] :

$$\Delta\Gamma_{EEA} = 2\hbar An \quad (3.42)$$

#### Diffusion exciton-exciton (EES)

Dans ce type d'interaction, deux excitons se rencontrent et se repoussent en s'éloignant du bas de bande. Ce processus induit une répartition différente de la population à l'intérieur d'une sousbande excitonique, il ne modifie pas la population de chaque sousbande. En revanche, ces collisions sont des processus déphasants – lors des collisions les excitons perdent leur mémoire de phase, entraînant ainsi la décohérence de l'état excitonique.

La contribution de EES à l'élargissement excitonique homogène est estimée par des calculs auto-cohérents basés sur un formalisme hors-équilibre de la deuxième approximation de Born, adapté des calculs sur des excitons 2D par Ciuti *et al.* [3.42] et en prenant un potentiel de type “point contact” pour les excitons 1D dans les nanotubes de carbone [3.43]. Ainsi nous trouvons :

$$\Delta\Gamma_{EES} = E_b n \frac{2\hbar^2}{\mu a_{1D}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2\Gamma'}{\pi} \frac{1}{\Lambda^2 \tilde{q}^4 + (2\Gamma'^2)} |I(\tilde{q})|^2 d\tilde{q} \quad (3.43)$$

avec  $E_b$  l'énergie de liaison excitonique,  $n$  la densité d'exciton,  $\mu = (1/m_e + 1/m_h)^{-1}$  la masse réduite de l'exciton,  $\Lambda$  une énergie caractéristique égale à  $\hbar^2/(Ma_B^2)$  où  $M = m_e + m_h$ ,  $\Gamma' = \Gamma + \Delta\Gamma_{EES}$  où  $\Gamma$  est la largeur homogène sans interaction exciton-exciton et  $I(\tilde{q})$  l'élément de matrice d'interaction d'échange fermion-fermion.  $\Delta\Gamma_{EES}$  est linéaire en fonction de  $n$  pour des faibles élargissements ( $\Delta\Gamma_{EES} \ll \Delta\Gamma$ ), puis devient sous-linéaire pour  $\Delta\Gamma_{EES} \lesssim \Delta\Gamma$ .

Pour des calculs ci-dessus, nous avons pris  $E_b = 250$  meV [3.44–3.46],  $\mu = 0,1m_0$  [3.47].

#### 3.5.3 Méthode d'analyse des résultats

Nous allons étudier la différence entre les effets de réduction de force d'oscillateur et d'élargissement collisionnel sur le spectre de hole-burning, afin d'extraire  $\Delta f/f$  et  $\Delta\Gamma/\Gamma$  de nos résultats.

Supposons une distribution inhomogène gaussienne de l'énergie de transition  $E_0 = S_{11}$  des nanotubes :

$$n(E_0) = n_0 e^{-\frac{(E_0 - E_G)^2}{2\Omega^2}} \quad (3.44)$$

où  $E_G$  et  $\Omega$  sont respectivement l'énergie moyenne et l'écart-type de la distribution inhomogène. Sous excitation par le laser de pompe d'énergie  $E_p$ , l'absorption (saturée), partie imaginaire de la susceptibilité linéaire, de chaque nanotube individuel est supposée lorentzienne de largeur  $\Gamma + \Delta\Gamma$  :

$$\chi(E, E_0) = \frac{f \left[ 1 + \frac{\Delta f}{f}(E_0, E_p) \right]}{E - E_0 + i[\Gamma + \Delta\Gamma(E_0, E_p)]/2} \quad (3.45)$$

où pour la réduction de force d'oscillateur et l'élargissement collisionnel, nous prenons des profils lorentziens centrés en  $E_p$ , de largeur à mi-hauteur  $\Gamma$  :

$$\frac{\Delta f}{f}(E_0, E_p) = \frac{\Delta f}{f} \frac{(\Gamma/2)^2}{(E_0 - E_p)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (3.46a)$$

$$\Delta\Gamma(E_0, E_p) = \Delta\Gamma \frac{(\Gamma/2)^2}{(E_0 - E_p)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (3.46b)$$

Cette hypothèse traduit le fait que l'effet de la saturation est d'autant plus efficace que l'énergie de transition du nanotube  $E_0$  est proche de l'énergie de la pompe  $E_p$ . Dans la limite de faibles saturations,  $\Delta f/f \ll 1$  et  $\Delta\Gamma/\Gamma \ll 1$ , ce qui justifie la largeur homogène non-saturée  $\Gamma$  des profils de  $\Delta f/f(E_0, E_p)$  et  $\Delta\Gamma/\Gamma(E_0, E_p)$ .

Une réduction de force d'oscillateur  $\Delta f < 0$  induit une diminution de l'amplitude d'absorption homogène  $\alpha = (\omega/c)\text{Im}\chi$ , la largeur spectrale restant constante :

$$\left. \frac{\Delta\chi}{\chi} \right|_{\Delta f} = \frac{\Delta f}{f} \quad (3.47)$$

ce qui est illustré par la figure 3.29(b).

Quant à l'élargissement homogène :

$$\left. \frac{\Delta\chi}{\chi} \right|_{\Delta\Gamma} = -\frac{i\Delta\Gamma/2}{E - E_0 + i(\Gamma + \Delta\Gamma)/2} \quad (3.48)$$

L'effet de l'élargissement homogène est illustré sur la figure 3.29(a).

La susceptibilité (saturée) d'un ensemble inhomogène de nanotubes est le produit de convolution

$$\tilde{\chi}(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(E, E_0) n(E_0) dE_0 \quad (3.49)$$

En mettant  $\Delta f = 0$  et  $\Delta\Gamma = 0$  on obtient la susceptibilité linéaire non-saturée  $\tilde{\chi}^{(0)}(E)$  de l'ensemble.

L'absorption différentielle de l'ensemble s'écrit enfin :

$$\frac{\tilde{\alpha}^{(0)} - \tilde{\alpha}}{\tilde{\alpha}^{(0)}} = \frac{\text{Im}\tilde{\chi}^{(0)} - \text{Im}\tilde{\chi}}{\text{Im}\tilde{\chi}^{(0)}} \quad (3.50)$$

La renormalisation de force d'oscillateur et l'élargissement collisionnel ont des signatures différentes sur le spectre d'absorption saturée (hole-burning)  $\Delta T/T$ . Comme il est montré sur la figure 3.29, une réduction de force d'oscillateur induit

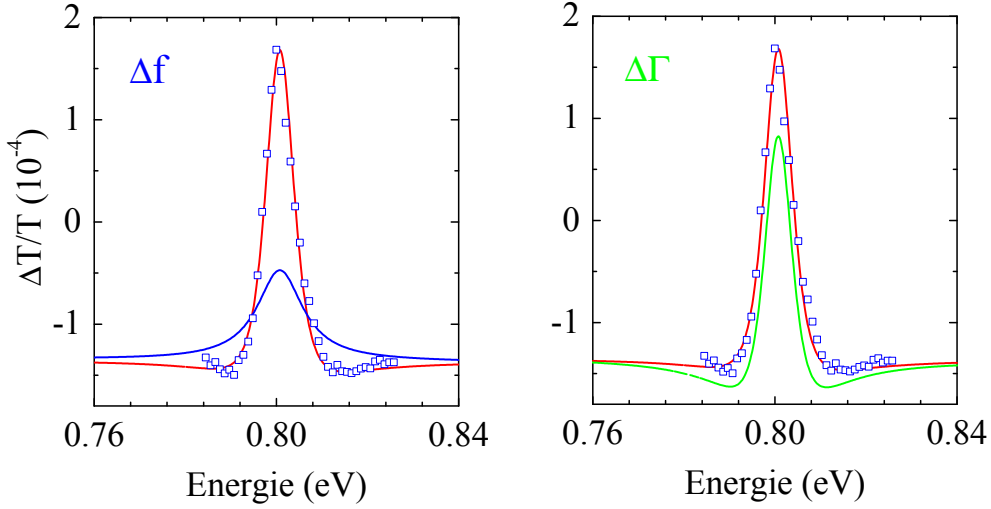


FIGURE 3.29 – Comparaison théorique entre les contributions d’élargissement collisionnel (figure a, courbe verte en continu) et de renormalisation de force d’oscillateur (figure b, courbe bleue en continu) au signal d’absorption différentielle (courbes rouges en pointillé). Les carrés creux sont des données expérimentales.

une diminution de l’amplitude d’absorption homogène [ $\alpha = (\omega/c)\text{Im}\chi$ ] et la largeur spectrale reste constante. Sur le spectre de hole-burning, ceci résulte en un trou spectral de largeur  $2\Gamma$ . Quant à l’élargissement collisionnel, le profil spectral de hole-burning est plus complexe, la largeur spectrale associée est  $\Gamma$ .

À cause de cette distinction, les coefficients  $\Delta f/f$  et  $\Delta\Gamma/\Gamma$  ont pu être ajustés de façon à reproduire le spectre expérimental – en l’occurrence son amplitude et sa largeur à mi-hauteur. Dans notre modèle, les paramètres ajustables sont  $f$ ,  $\Delta f$ ,  $\Gamma$  et  $\Delta\Gamma$ . Puisque nous nous intéressons à la transmission différentielle  $\Delta T/T$  et non pas  $T$ , la détermination de  $f$  n’est pas nécessaire. La largeur homogène non-saturée  $\Gamma$  est déduite à partir du spectre à basse puissance. Nous avons analysé nos résultats de mesure et étudié la variation de  $\Delta f$  et  $\Delta\Gamma$  en fonction de la puissance de pompe, en développant un programme sous Matlab dont le code est donné en annexe B.

Les résultats d’analyse sont présentés sur la figure 3.30. On constate que l’élargissement collisionnel est d’un ordre de grandeur plus important que la réduction de force d’oscillateur. En rappelant que les largeurs spectrales de hole-burning induites par  $\Delta f$  et par  $\Delta\Gamma$  sont respectivement  $2\Gamma$  et  $\Gamma$ , nous concluons que la largeur homogène de hole-burning, dans ce cas 1D des nanotubes, est égale à la largeur homogène,  $\Gamma_{\text{hb}} = \Gamma$ . Ceci se distingue du cas de référence d’un système à deux niveaux où  $\Gamma_{\text{hb}} = 2\Gamma$ .

#### 3.5.4 Densité d’excitons photo-créés

La population excitonique est décrite par son équation d’évolution :

$$\frac{dN}{dt} = G - \gamma_R N - \gamma_A N^2 \quad (3.51)$$

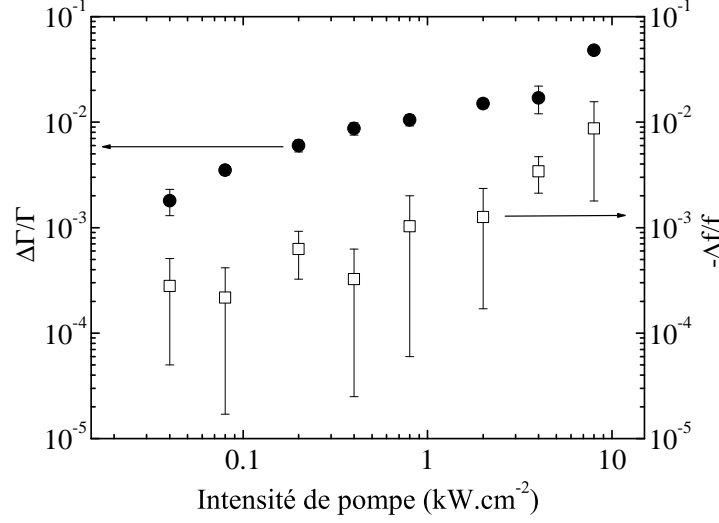


FIGURE 3.30 – Réduction de force d'oscillateur  $\Delta f/f$  (carrés creux) et l'élargissement homogène collisionnel  $\Delta\Gamma/\Gamma$  (disques pleins) en fonction de la puissance de pompe.

où  $G$  est le taux de génération induit par la pompe,  $\gamma_R$  le taux de recombinaison linéaire (y compris les processus radiatifs et non-radiatifs) et  $\gamma_A = A/L$  le taux de recombinaison Auger,  $A$  étant la constante d'Auger [3.36] et  $L$  la longueur du nanotube. Le taux de génération s'écrit :

$$G = \eta\sigma LI_p/E_0 \quad (3.52)$$

avec  $I_p$  l'intensité de pompe,  $E_0$  l'énergie de transition,  $\sigma$  la section efficace par  $\mu\text{m}$  et  $\eta$  le coefficient d'accord en polarisation qui est égal à 1/2 pour un échantillon de nanotubes arbitrairement orientés.

En régime stationnaire, nous trouvons pour la densité excitonique  $n = N/L$  :

$$n = \frac{\sqrt{4G\gamma_A + \gamma_R^2} - \gamma_R}{2A} \quad (3.53)$$

On remarque que  $n$  ne dépend pas de  $L$  puisque  $G\gamma_A = \eta\sigma AI_p/E_0$ . Ceci est crucial car nos nanotubes sont de longueurs très différentes, conséquence de la méthode de fabrication (ablation laser) et de la sonication.

Le tableau 3.2 montre les valeurs des coefficients utilisés par nos fits. Nous choisissons de prendre pour  $A$  la valeur moyenne mesurée sur des nanotubes encapsulés dans des micelles [3.36, 3.48] ce qui est le cas de nos nanotubes. Xiao et al. trouvent des valeurs plus élevées [3.49] pour des nanotubes suspendus dans l'air, ceci est expliqué par un intensification de l'interaction coulombienne dans les nanotubes non-encapsulés [3.44].

Coefficient	Valeur	Référence
$\sigma$	$3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \mu\text{m}^{-1}$	[3.50]
$A$	$0,27 \text{ ps}^{-1} \cdot \mu\text{m}$	[3.36, 3.48]
$\gamma_R$	$1/300 \text{ ps}^{-1}$	[3.7]

TABLE 3.2 – Coefficients relatifs à l'équation d'évolution excitonique.

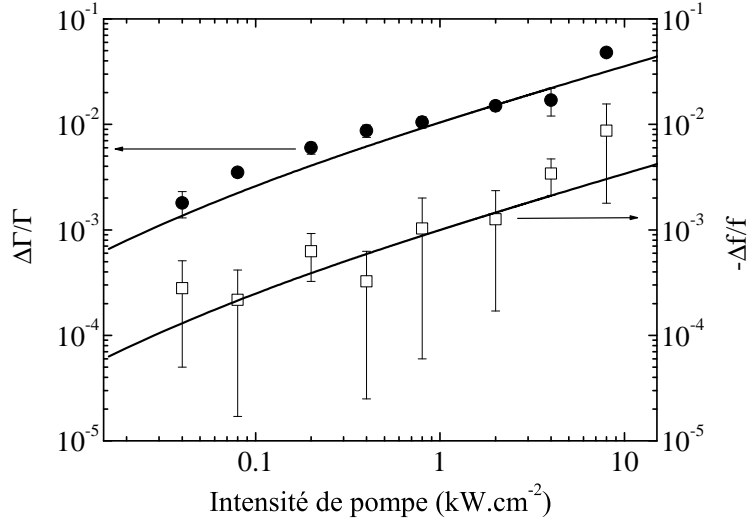


FIGURE 3.31 – Comparaison des résultats de dépouillement pour la réduction de force d'oscillateur (carrés creux) et l'élargissement collisionnel (disques pleins) avec les calculs théoriques (courbes continues).

### 3.5.5 Comparaison théorie–expérience

Sur la figure 3.31, les courbes en continu sont des ajustements théoriques, basés sur notre discussion de  $\Delta f$ ,  $\Delta \Gamma$  et  $n$  (voir les trois sections précédentes). Le seul paramètre ajustable est le rayon de Bohr des excitons dans les nanotubes  $a_{1D}$ . Nous trouvons un bon accord théorie–expérience à la fois pour  $\Delta f/f$  et  $\Delta \Gamma/\Gamma$ , pour

$$a_{1D} = 5 \pm 2 \text{ nm} \quad (3.54)$$

Nous obtenons ainsi une évaluation du rayon de Bohr de l'exciton dans nos nanotubes. Malgré l'incertitude, cette valeur est compatible avec le diamètre des nanotubes qui est  $\sim 1,2 \text{ nm}$  : le rayon de Bohr est égal à 3 à 5 fois le diamètre du nanotube.

Sur la figure 3.32 nous montrons les résultats d'analyse de nos données expérimentales et les courbes d'ajustement théorique. La courbe bleue représente la contribution de EEA à l'élargissement collisionnel. On voit bien que ce processus

ne peut expliquer à lui seul l'élargissement dû à des interactions exciton-exciton. En revanche, en intégrant la contribution de EES (courbe rouge), on obtient un accord bien meilleur.

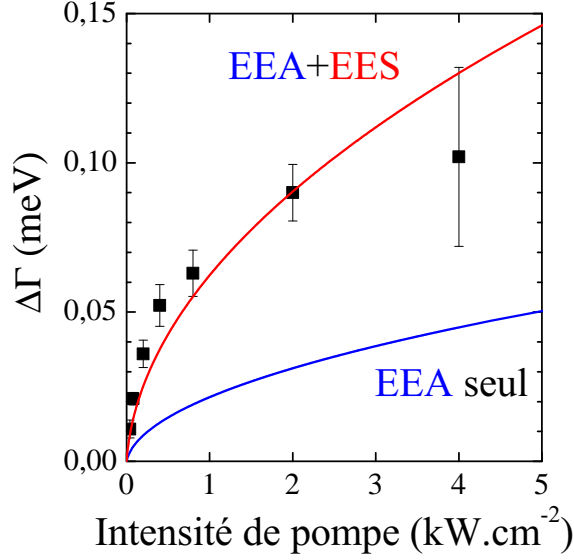


FIGURE 3.32 – Élargissement collisionnel en fonction de l'intensité de pompage. Les résultats d'analyse (carrés pleins) sont comparés avec des modèles théoriques où seul le processus EEA est inclus (courbe bleue), ou EEA et EES sont inclus (courbe rouge).

Afin d'évaluer les contributions des processus EEA et EES à l'élargissement homogène, il est intéressant de réécrire son expression sous forme :

$$\Delta\Gamma = E_b \xi \frac{n}{n_M} \quad (3.55)$$

où  $E_b$  est l'énergie de liaison excitonique et  $n_M$  la densité de Mott. Les coefficients sans dimensions  $\xi_{EEA}$  et  $\xi_{EES}$  représentent les contributions de EEA et EES à  $\Delta\Gamma$ . À partir des équations 3.42 et 3.43, nous trouvons pour les excitons 1D des nanotubes :

$$\xi_{EEA} = 0,14 \quad (3.56a)$$

$$\xi_{EES} = 0,27 \quad (3.56b)$$

Ce résultat met en évidence la prédominance de la diffusion à deux excitons EES sur l'annihilation à deux excitons EEA dans la relaxation de cohérence excitonique dans les nanotubes de carbone. L'effet de la dimensionalité réside dans les termes  $E_b$  et  $\xi_{EES}$ . L'énergie de liaison excitonique caractérise l'intensité de l'interaction coulombienne électron-trou qui s'intensifie quand la dimension est réduite. Le coefficient  $\xi_{EES}$  contient des informations sur la densité d'états finals pour les processus de collisions. Aux bords de bande, la densité d'états est 0 à 3D, une constante à 2D

(fonction en marches d'escalier) et elle diverge à 1D. Cette tendance est inversée si l'on regarde les valeurs de  $\xi_{EES}$  (tableau 3.3), ce qui suggère donc que la densité d'états n'a qu'un effet marginal sur l'élargissement collisionnel. Par ailleurs, la détermination de  $\xi_{EES}$  est très sensible à la valeur nominale de  $\Gamma$ . Nous concluons que l'élargissement collisionnel dépend surtout de l'énergie de liaison excitonique  $E_b$ , ce qui est cohérent avec le fait que  $E_b \xi_{EES}$  atteint sa valeur maximale à 1D.

L'intensité du processus EEA est proportionnelle à  $(E_b/E_g)^3$  avec  $E_g$  l'énergie du gap. En effet, Wang et al. [3.36] ont trouvé pour le taux de recombinaison Auger :

$$A = 128 \frac{\omega_{vc}}{k_{e0}} \frac{\mu}{m_0} \left( \frac{E_b}{E_g} \right)^3 \quad (3.57)$$

où  $\omega_{vc}$  est un paramètre caractérisant l'intensité d'interaction interbande,  $k_{e0}$  le vecteur d'onde final de l'électron,  $\mu$  la masse équivalent excitonique et  $m_0$  la masse de l'électron. Ainsi la réduction de la dimensionalité intensifie EEA et aussi EES, mais EES prédomine néanmoins sur le déphasage dans le cas 1D des nanotubes.

D	$\xi_{EES}$	$E_b \xi_{EES}$ (meV)	Référence
3	6,3	25	[3.51]
2	0,47	4	[3.52]
1	0,27	68	Notre étude [3.53]

TABLE 3.3 – Paramètre d'élargissement collisionnel  $\xi_{EES}$  en fonction de la dimensionalité.  $E_b$  est l'énergie de liaison excitonique.

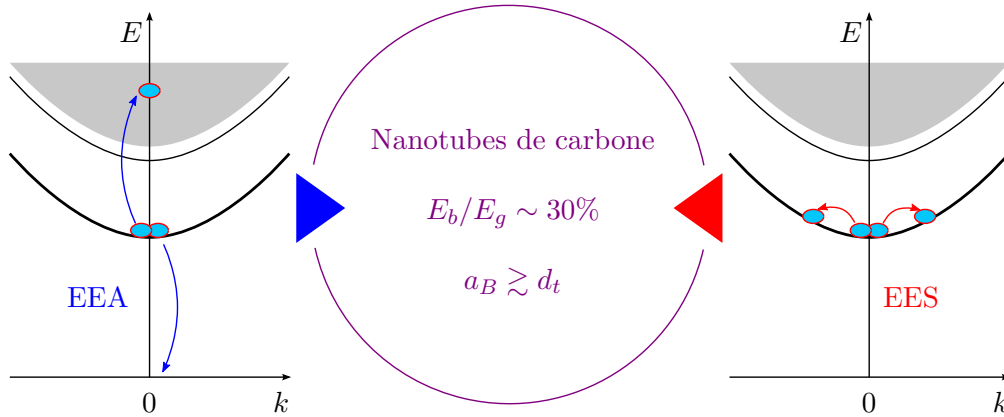


FIGURE 3.33 – Caractère hybride Wannier-Frenkel des excitons dans les nanotubes de carbone.

Les excitons dans des nanotubes de carbone ont ainsi un caractère original qui est à mi-chemin entre les excitons de Wannier (électron et trou faiblement liés,  $E_b \ll E_g$ ) et les excitons de Frenkel (électron et trou fortement liés  $E_b$  de



même ordre que  $E_g$ ). Dans des semiconducteurs inorganiques, la relaxation de cohérence des excitons de Wannier est dominée par des collisions élastiques (EES). En revanche, la relaxation des excitons de Frenkel est pilotée par des processus de type Auger (EEA) qui sont très efficaces [3.15, 3.54]. Dans le cas des nanotubes de carbone, il s'avère que la relaxation de population est dominée par les processus EEA, tandis que la décohérence est dominée par les processus EES.

### 3.6 Décohérence assistée par phonons

#### 3.6.1 Résultats expérimentaux

Afin d'étudier le couplage exciton-phonon dans les nanotubes de carbone, nous avons effectué des études de la largeur spectrale de hole-burning en fonction de la température. La figure 3.34 montre des spectres obtenus à des températures qui vont de 5 à 300 K.

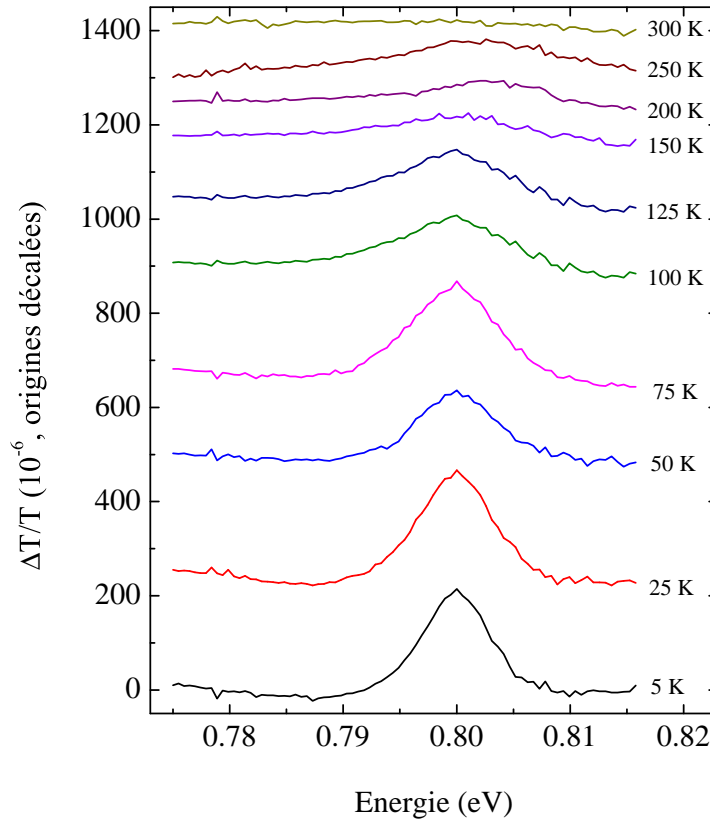


FIGURE 3.34 – Spectres de spectroscopie hole-burning pour des températures de 5 K à 300 K. Des mesures sont faites à puissance de pompe  $I_p \sim 2 \text{ kW.cm}^{-2}$ . La ligne de base de chaque courbe est décalée de façon à faciliter la visualisation.

Comme nous en avons discuté au cours de la section précédente, l'analyse des

résultats expérimentaux montre que les nonlinéarités excitoniques dans les nanotubes de carbone sont dominées par l'élargissement homogène ( $\Delta\Gamma$ ). Ainsi, la largeur spectrale de hole-burning correspond en première approximation à la largeur homogène d'absorption  $\Gamma_{\text{hb}} = \Gamma$  (voir figure 3.29).

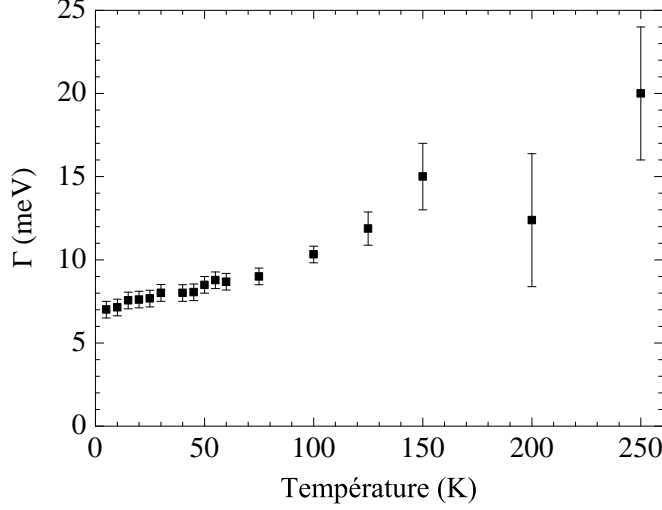


FIGURE 3.35 – Évolution de la largeur spectrale de hole-burning en température.

L'augmentation de la largeur homogène avec température (figure 3.35) est une signature de l'interaction exciton-phonon, que nous allons discuter dans la section suivante consacrée au couplage exciton-phonon dans des semiconducteurs massifs et des hétérostructures de semiconducteurs.

#### 3.6.2 Interaction exciton-phonon

Dans les semiconducteurs massifs ainsi que dans les puits quantiques [3.55], fils quantiques [3.56, 3.57] et boîtes quantiques [3.58, 3.59], l'évolution de la largeur homogène en température peut être décrite par la loi :

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) + aT + \frac{b}{e^{\frac{\Delta E}{kT}} - 1} \quad (3.58)$$

$\Gamma(0)$  est la largeur homogène à  $T = 0$  K. Le terme linéaire  $aT$  caractérise l'interaction avec les phonons acoustiques (de dispersion linéaire en centre de zone) et le terme exponentiel  $b/[\exp(\Delta E/kT) - 1]$  avec des phonons optiques, de haute énergie qui est quasi-constante en centre de zone. À basses températures, le couplage avec les phonons acoustiques est dominant. À hautes températures,  $T > 70$  K typiquement, les phonons optiques prédominent. En effet, l'élargissement homogène dû au couplage aux phonons est proportionnel à la population des phonons. Puisque les phonons sont des bosons, leur population en fonction de la température est décrite

par le facteur d'occupation de Bose-Einstein :

$$n(T) = \frac{1}{e^{\frac{\Delta E}{kT}} - 1} \quad (3.59)$$

Pour les phonons acoustiques en centre de zone,  $\Delta E/kT \ll 1$ ,  $n(T) \propto T$ . Quant aux phonons optiques,  $n(T) \sim \exp(-\Delta E/kT)$  puisque  $T \ll \Delta E/k$  pour des températures allant jusqu'à 300 K.

### 3.6.3 Analyse des résultats expérimentaux

Le couplage exciton-phonon a été étudié expérimentalement dans des nanotubes de carbone. Les résultats de mesure présentés sur la figure 3.36a ont été obtenus par Matsuda, Yoshikawa *et al.* [3.60, 3.61] par la technique de micro-PL sur des nanotubes uniques suspendus. Les nanotubes observés dans ces études émettent à  $\sim 1$  eV, soit un diamètre  $d \sim 1$  nm. Ils ont trouvé une dépendance linéaire  $\Gamma(T) = \Gamma(0) + aT$  avec  $a \sim 25 \mu\text{eV/K}$  et leur ajustement est réalisé avec  $b = 0$ . Aucune interprétation quantitative du coefficient  $a$  n'est donnée dans la littérature.

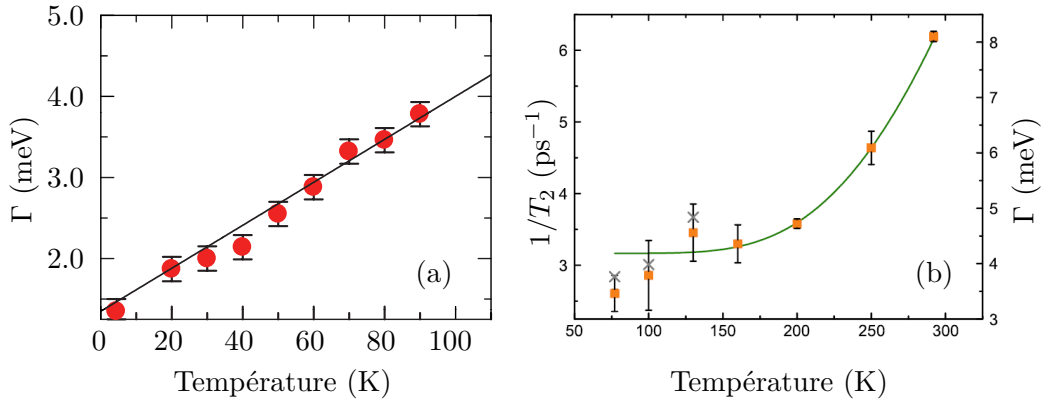


FIGURE 3.36 – Largeur homogène d'émission et d'absorption en fonction de la température. Graphe (a) : mesure directe de la largeur homogène par micro-PL, pour des températures de 4,7 à 90 K [3.60]. Graphe (b) : largeur homogène déduite des mesures du  $T_2$  par mélange à quatre ondes à faible excitation pour des températures de 77 à 292 K [3.62].

Pour des températures allant de 77 à 292 K (voir figure 3.36b), Ma *et al.* [3.62] ont utilisé la technique de mélange à quatre ondes qui est une alternative au hole-burning pour éliminer l'élargissement inhomogène d'ensemble, sur des nanotubes en solution aqueuse. Leurs échantillons sont enrichis par ultracentrifugation en nanotubes de chiralité (6,5) dont le pic d'absorption  $S_{11}$  se trouve à 1,25 eV. Dans leur ajustement,  $b = 254$  meV,  $\Delta E \sim 106$  meV et au contraire  $a = 0$ . L'énergie  $\Delta E = 106$  meV est attribuée à des modes de phonons TO hors-du-plan.

Nous avons ajusté nos données expérimentales par l'équation 3.58. Un bon ajustement est obtenu pour des valeurs  $a = 32 \pm 3 \mu\text{eV/K}$ ,  $b = 10 - 250$  meV et

$\Delta E = 20 - 75$  meV (voir figure 3.37), avec une incertitude élevée sur les coefficients  $b, \Delta E$ . La valeur de  $a$  que nous avons trouvée est en très bon accord avec les résultats de Matsuda et al. [3.11]. Elle est d'un ordre de grandeur plus élevée que dans les fils quantiques de semiconducteurs : les valeurs trouvées dans la littérature vont d'une dizaine de  $\mu\text{eV/K}$  (fils quantiques GaAs et InGaAs/GaAs de largeur  $\sim 20$  nm) [3.56] à  $1,5 \mu\text{eV/K}$  (fils quantiques GaAs/AlAs de largeur 10 nm) [3.63]. Ce résultat suggère une forte augmentation du couplage aux phonons acoustiques à basses températures, probablement due à la faible diamètre des nanotubes par rapport aux fils quantiques de semiconducteur.

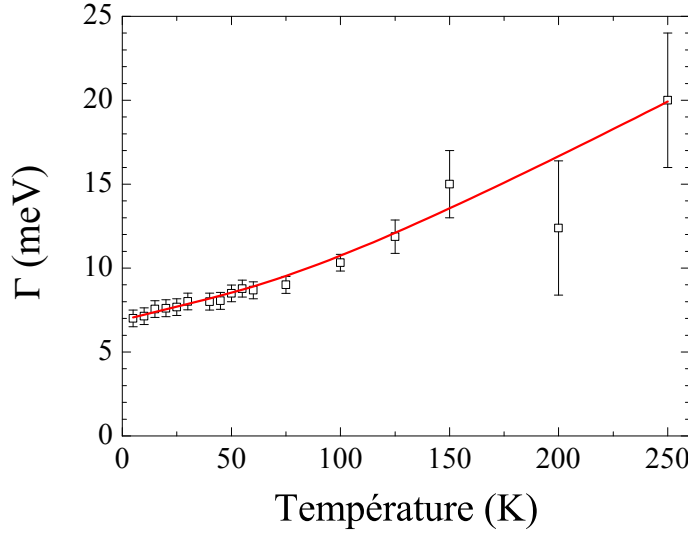


FIGURE 3.37 – Évolution de la largeur homogène en température, mesurée par spectroscopie de hole-burning (carrés creux avec barres d'erreurs). La courbe en continu est notre ajustement théorique  $\Gamma(T) = \Gamma(0) + aT + b/[\exp(\Delta E/kT) - 1]$  avec  $\Gamma(0) = 6.9$  meV,  $a = 32 \mu\text{eV/K}$ ,  $b = 11$  meV et  $\Delta E = 25$  meV.

Par ailleurs, notre évaluation des coefficients  $b, \Delta E$  est compatible avec Ma et al., même si les grandes incertitudes ne nous permettent pas de conclure de manière définitive. Afin d'essayer de réduire l'incertitude, nous choisissons de fixer  $\Delta E$  à  $E_{RBM}$  (Radial Breathing Mode) dans des nanotubes de  $d = 1,2$  nm, soit 25 meV. Nous obtenons alors  $b = 11 \pm 4$  meV [3.64]. Nous concluons donc à partir de nos analyses que les deux contributions sont nécessaires ( $a, b \neq 0$ ) pour reproduire nos résultats expérimentaux.

#### 3.6.4 Calcul du déphasage induit par absorption de phonons

Nous avons utilisé le formalisme développé à 3D par Rudin et al. [3.55] pour évaluer le taux de diffusion des excitons par absorption de phonons dans le cas 1D des nanotubes [3.64]. Le résultat pour le coefficient  $a$  (couplage aux phonons

acoustiques de faibles énergies) est le suivant :

$$\begin{aligned} a &= \frac{k\bar{F}}{\rho\hbar v^3} \left| D_e \frac{1}{1 + (\frac{2a_B m_e v}{\hbar})^2} - D_h \frac{1}{1 + (\frac{2a_B m_h v}{\hbar})^2} \right|^2 \\ &\simeq \frac{k\bar{F}}{\rho_0 d \hbar v^3} |D_e - D_h|^2 \end{aligned} \quad (3.60)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $\bar{F}$  un facteur de couplage moyen qui dépend de la chiralité des nanotubes [3.65],  $\rho$  la masse linéique et  $d$  le diamètre des nanotubes,  $\rho_0 = cte$  la masse linéique des nanotubes de diamètre 1 nm,  $m_e$  et  $m_h$  les masses d'électron et de trou,  $D_e$  et  $D_h$  les constantes du potentiel de déformation,  $a_B$  le rayon de Bohr de l'exciton. Ce résultat montre quantitativement la dépendance en  $1/d$  de la constante  $a$  dans le cas des nanotubes de carbone – résultat trouvé expérimentalement par Yoshikawa et al [3.61].

Nous avons déduit de nos résultats expérimentaux  $a = 32 \pm 3 \mu\text{eV/K}$ . Avec  $\bar{F} = 1,7$  [3.65],  $\rho_0 = 1,9 \cdot 10^{-15} \text{ kg.m}^{-1}$ ,  $v = 20 \cdot 10^3 \text{ m.s}^{-1}$ , nous trouvons pour les constants du potentiel de déformation  $D_e - D_h = 4 \text{ eV}$ , ce qui est du même ordre de grandeur mais inférieur à la valeur théorique de 8 eV [3.65], ou encore à la valeur expérimentale de 14 eV trouvée par Galland et al [3.66].

Le calcul de la contribution des phonons RBM est restreint aux couplages *intrabandes* (après l'interaction avec le phonon, l'exciton reste sur la même bande d'énergie), pour simplifier. Le résultat est le suivant :

$$b_{in} = \sqrt{\frac{M\hbar^2}{2\rho^2 E_B^3}} |\tilde{D}_e - \tilde{D}_h|^2 \quad (3.61)$$

avec  $M = m_e + m_h$ ,  $E_B \simeq 25 \text{ meV}$  l'énergie du mode RBM. En prenant  $|\tilde{D}_e - \tilde{D}_h| = 1,4 \text{ eV.Å}^{-1}$  (d'après Ref. [3.66]), on trouve  $b_{in} \simeq 2 \text{ meV}$ , du même ordre de grandeur mais inférieur à la valeur  $b = 11 \pm 4 \text{ meV}$  que nous trouvons expérimentalement. Ce résultat, ne tenant compte que des processus intrabandes, suggère qu'à hautes températures, le déphasage induit par phonons est dominé par des processus interbandes.

## 3.7 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié deux phénomènes différents dont le point commun est l'élargissement homogène, basé sur notre expérience de spectroscopie de hole-burning. Le premier, qui est l'essentiel de ce chapitre, est les nonlinéarités dans des nanotubes de carbone qui sont dues à la renormalisation de la force d'oscillateur et à l'élargissement collisionnel exciton-exciton.

Deux mécanismes contribuent à la renormalisation de la force d'oscillateur  $\Delta f/f$  : le remplissage d'espace des phases-PSF, dû à la nature composite des excitons et la modification de la fonction d'onde due à l'écrantage des interactions. Nous avons étendu le modèle théorique 2D de Schmitt-Rink *et al.* au cas 1D des nanotubes. À partir de la comparaison théorie-expérience pour la réduction de force d'oscillateur  $\Delta f/f$  et l'élargissement collisionnel  $\Delta\Gamma$ , nous avons

déduit que le rayon de Bohr excitonique dans nos nanotubes est de  $a_{1D} = 5 \pm 2$  nm. Concernant l'élargissement collisionnel excitonique  $\Delta\Gamma/\Gamma$ , nous avons analysé le rôle de deux processus que sont l'annihilation exciton-exciton (EEA) et diffusion exciton-exciton (EES). Nous avons estimé quantitativement la contribution de chaque processus, comparé avec des systèmes 3D et 2D, et trouvé que les deux processus sont renforcés par le caractère 1D, mais c'est le processus EES qui prédomine par l'élargissement collisionnel excitonique dans les nanotubes. Ce résultat montre que les excitons dans des nanotubes sont d'une nature hybride, entre les excitons de Wannier où le déphasage excitonique est dominé par des processus collisionnels quasi-élastiques, et les excitons de Frenkel où la relaxation de population est dominée par l'annihilation exciton-exciton.

Enfin, le deuxième phénomène étudié est le déphasage assisté par les phonons. À partir de l'analyse de la variation de l'élargissement homogène en température, nous arrivons à des conclusions analogues à d'autres systèmes semiconducteurs tels que des puits et des boîtes quantiques : à basses températures, le déphasage est dominé par les phonons acoustiques ; tandis qu'à des températures plus élevées, ce sont des modes de phonons plus énergétiques, comme le RBM qui commence à prédominer. Un accord quantitatif est obtenu avec un modèle simple de diffusion des excitons par absorption de phonons, qui nous permet de mettre à jour les spécificités 1D du déphasage assisté par phonons.

## Bibliographie

- [3.1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991. 9, 10, 97, 99
- [3.2] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial college press London, 1998. 97, 99, 104
- [3.3] S. Reich, C. Thomsen, and J. Maultzsch, *Carbon nanotubes : basic concepts and physical properties*. Wiley-Vch, 2004. 97, 104, 107
- [3.4] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. de Heer, "Carbon nanotubes—the route toward applications," *Science*, vol. 297, no. 5582, pp. 787–792, 2002. 97
- [3.5] J. Lauret, "Environmental effects on the carrier dynamics in carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 72, no. 11, 2005. 97
- [3.6] M. O'Connell, S. Bachilo, C. Huffman, V. Moore, M. Strano, E. Haroz, K. Rialon, P. Boul, W. Noon, C. Kittrell, *et al.*, "Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes," *Science*, vol. 297, p. 593, 2002. 97, 112, 113
- [3.7] S. Berger, C. Voisin, G. Cassaboïs, C. Delalande, P. Roussignol, and X. Marie, "Temperature dependence of exciton recombination in semiconducting single-wall carbon nanotubes," *Nano Letters*, vol. 7, p. 398, 2007. 97, 137
- [3.8] J. Lefebvre, D. G. Austing, J. Bond, and P. Finnie, "Photoluminescence imaging of suspended Single-Walled carbon nanotubes," *Nano Letters*, vol. 6, pp. 1603–1608, Aug. 2006. 97

- [3.9] J. Lefebvre, “Temperature-dependent photoluminescence from single-walled carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 70, no. 4, 2004. 97
- [3.10] A. Hagen, M. Steiner, M. B. Raschke, C. Lienau, T. Hertel, H. Qian, A. J. Meixner, and A. Hartschuh, “Exponential decay lifetimes of excitons in individual Single-Walled carbon nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 197401, Oct. 2005. 97
- [3.11] K. Matsuda, T. Inoue, Y. Murakami, S. Maruyama, and Y. Kanemitsu, “Exciton dephasing and multiexciton recombinations in a single carbon nanotube,” *Physical Review B*, vol. 77, p. 033406, Jan. 2008. 97, 128, 143
- [3.12] A. Högele, “Photon antibunching in the photoluminescence spectra of a single carbon nanotube,” *Physical Review Letters*, vol. 100, no. 21, 2008. 97
- [3.13] F. Wang, G. Dukovic, L. Brus, and T. Heinz, “The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons,” *Science*, vol. 308, p. 838, 2005. 27, 97, 112
- [3.14] F. Wang, G. Dukovic, E. Knoesel, L. E. Brus, and T. F. Heinz, “Observation of rapid auger recombination in optically excited semiconducting carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 70, no. 24, p. 241403, 2004. 97
- [3.15] G. Akselrod, “Exciton-exciton annihilation in organic polariton microcavities,” *Physical Review B*, vol. 82, no. 11, 2010. 97, 140
- [3.16] N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama, “New one-dimensional conductors : Graphitic microtubules,” *Physical Review Letters*, vol. 68, pp. 1579–1581, 1992. 99, 106
- [3.17] C. Journet, W. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J. Fischer, “Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique,” *Nature*, vol. 388, pp. 756–757, 1997. 99
- [3.18] O. Jost, A. Gorbunov, W. Pompe, T. Pichler, R. Friedlein, M. Knupfer, M. Reibold, H. Bauer, L. Dunsch, M. Golden, *et al.*, “Diameter grouping in bulk samples of single-walled carbon nanotubes from optical absorption spectroscopy,” *Applied physics letters*, vol. 75, p. 2217, 1999. 99, 119
- [3.19] P. Nikolaev, M. Bronikowski, R. Bradley, F. Rohmund, D. Colbert, K. Smith, and R. Smalley, “Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide,” *Chemical Physics Letters*, vol. 313, pp. 91–97, 1999. 99
- [3.20] S. Bachilo, L. Balzano, J. Herrera, F. Pompeo, D. Resasco, and R. Weisman, “Narrow (n, m)-distribution of single-walled carbon nanotubes grown using a solid supported catalyst,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 11186–11187, 2003. 99
- [3.21] L. Marty, A. Iaia, M. Faucher, V. Bouchiat, C. Naud, M. Chaumont, T. Fournier, and A. Bonnot, “Self-assembled single wall carbon nanotube field effect transistors and AFM tips prepared by hot filament assisted CVD,” *Thin Solid Films*, vol. 501, pp. 299–302, 2006. 99

- 
- [3.22] X. Blase, L. Benedict, E. Shirley, and S. Louie, “Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 72, pp. 1878–1881, 1994. 103, 104
  - [3.23] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, “Electronic structure of graphene tubules based on  $C_{60}$ ,” *Physical Review B*, vol. 46, pp. 1804–1811, 1992. 106
  - [3.24] J. Mintmire and C. White, “Universal density of states for carbon nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 81, pp. 2506–2509, 1998. 107
  - [3.25] J. Wildoer, L. Venema, A. Rinzler, R. Smalley, and C. Dekker, “Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 391, pp. 59–62, 1998. 108
  - [3.26] S. Berger, *Etude optique de la dynamique des interactions électroniques dans des nanotubes de carbone*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, 2007. 109, 114
  - [3.27] R. Saito, “Trigonal warping effect of carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 61, no. 4, pp. 2981–2990, 2000. 109
  - [3.28] Y. Toyozawa, *Optical processes in solids*. Cambridge University Press, 2003. 110
  - [3.29] E. Barros, A. Jorio, G. Samsonidze, R. Capaz, A. Souza Filho, J. Mendes Filho, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, “Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes,” *Physics Reports*, vol. 431, pp. 261–302, 2006. 110
  - [3.30] J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M. Strano, C. Thomsen, and C. Lienau, “Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence,” *Physical Review B*, vol. 72, p. 241402, 2005. 27, 112
  - [3.31] V. Perebeinos, J. Tersoff, and P. Avouris, “Effect of exciton-phonon coupling in the calculated optical absorption of carbon nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 94, p. 27402, 2005. 112
  - [3.32] R. Loudon, “One-dimensional hydrogen atom,” *American Journal of Physics*, vol. 27, p. 649, 1959. 112
  - [3.33] J.-S. Lauret, *Etude des propriétés optiques des nanotubes de carbone*. Thèse de doctorat, université Pierre et Marie Curie – Paris VI, 2003. 112
  - [3.34] C. Voisin, *Propriétés des nanotubes de carbone*. Habilitation à diriger des recherches, université Pierre et Marie Curie – Paris VI, 2009. 114
  - [3.35] S. Schmitt-Rink, D. Chemla, and D. Miller, “Theory of transient excitonic optical nonlinearities in semiconductor quantum-well structures,” *Physical Review B*, vol. 32, pp. 6601–6609, 1985. 12, 27, 127, 128
  - [3.36] F. Wang, “Auger recombination of excitons in one-dimensional systems,” *Physical Review B*, vol. 73, no. 24, 2006. 129, 133, 136, 137, 139
  - [3.37] S. Schmitt-Rink, D. S. Chemla, and D. A. B. Miller, “Theory of transient excitonic optical nonlinearities in semiconductor quantum-well structures,” *Physical Review B*, vol. 32, p. 6601, Nov. 1985. 129, 130



- [3.38] C. Ciuti and G. C. L. Rocca, “Excitonic resonant self-electro-optic-device configuration in polytype double-quantum-well structures,” *Physical Review B*, vol. 58, no. 8, pp. 4599–4604, 1998. 130
- [3.39] F. Wang, G. Dukovic, E. Knoesel, L. Brus, and T. Heinz, “Observation of rapid Auger recombination in optically excited semiconducting carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 70, p. 241403, 2004. 15, 133
- [3.40] Y. Ma, J. Stenger, J. Zimmermann, S. Bachilo, R. Smalley, R. Weisman, and G. Fleming, “Ultrafast carrier dynamics in single-walled carbon nanotubes probed by femtosecond spectroscopy,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 120, p. 3368, 2004. 133
- [3.41] Y. Ma, L. Valkunas, S. Dexheimer, S. Bachilo, and G. Fleming, “Femtosecond spectroscopy of optical excitations in single-walled carbon nanotubes : Evidence for exciton-exciton annihilation,” *Physical Review Letters*, vol. 94, p. 157402, 2005. 15, 133
- [3.42] C. Ciuti, V. Savona, C. Piermarocchi, A. Quattropani, and P. Schwendimann, “Role of the exchange of carriers in elastic exciton-exciton scattering in quantum wells,” *Physical Review B*, vol. 58, pp. 7926–7933, 1998. 133
- [3.43] F. Wang, Y. Wu, M. Hybertsen, and T. Heinz, “Auger recombination of excitons in one-dimensional systems,” *Physical Review B*, vol. 73, p. 245424, 2006. 133
- [3.44] V. Perebeinos, J. Tersoff, and P. Avouris, “Scaling of excitons in carbon nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 92, no. 25, p. 257402, 2004. 133, 136
- [3.45] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, and T. F. Heinz, “The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons,” *Science*, vol. 308, p. 838, 2005. 133
- [3.46] J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M. S. Strano, C. Thomsen, and C. Lienau, “Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence,” *Physical Review B*, vol. 72, p. 241402, 2005. 133
- [3.47] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial college press London, 1998. 133
- [3.48] L. Valkunas, Y. Z. Ma, and G. R. Fleming, “Exciton-exciton annihilation in single-walled carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 73, p. 115432, 2006. 136, 137
- [3.49] Y. Xiao, “Saturation of the photoluminescence at Few-Exciton levels in a Single-Walled carbon nanotube under ultrafast excitation,” *Physical Review Letters*, vol. 104, no. 1, 2010. 136
- [3.50] S. Berciaud, “Luminescence decay and the absorption cross section of individual Single-Walled carbon nanotubes,” *Physical Review Letters*, vol. 101, no. 7, 2008. 137
- [3.51] T. Pedersen, “Variational approach to excitons in carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 67, p. 73401, 2003. 139

- [3.52] A. Honold, L. Schultheis, J. Kuhl, and C. Tu, "Collision broadening of two-dimensional excitons in a GaAs single quantum well," *Physical Review B*, vol. 40, pp. 6442–6445, 1989. 139
- [3.53] D. Nguyen, C. Voisin, P. Roussignol, C. Roquelet, J. Lauret, and G. Cassabois, "Elastic exciton-exciton scattering in carbon nanotubes," *Soumis*, 2011. 139
- [3.54] I. Martini, "Exciton-exciton annihilation and the production of interchain species in conjugated polymer films : Comparing the ultrafast stimulated emission and photoluminescence dynamics of MEH-PPV," *Physical Review B*, vol. 69, no. 3, 2004. 140
- [3.55] S. Rudin, "Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductors," *Physical Review B*, vol. 42, no. 17, pp. 11218–11231, 1990. 141, 143
- [3.56] W. Braun, "Enhanced exciton-phonon scattering in  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  quantum wires," *Physical Review B*, vol. 56, no. 19, pp. 12096–12099, 1997. 141, 143
- [3.57] W. Langbein, "Transient four-wave mixing in t-shaped GaAs quantum wires," *Physical Review B*, vol. 60, no. 24, pp. 16667–16674, 1999. 141
- [3.58] C. Kammerer, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, P. Roussignol, F. Klopff, J. P. Reithmaier, A. Forchel, and J. M. Gérard, "Line narrowing in single semiconductor quantum dots : Toward the control of environment effects," *Physical Review B*, vol. 66, p. 41306, 2002. 141
- [3.59] I. Favero, "Temperature dependence of the zero-phonon linewidth in quantum dots : An effect of the fluctuating environment," *Physical Review B*, vol. 75, no. 7, 2007. 87, 141
- [3.60] K. Matsuda, T. Inoue, Y. Murakami, S. Maruyama, and Y. Kanemitsu, "Exciton dephasing and multiexciton recombinations in a single carbon nanotube," *Physical Review B*, vol. 77, p. 33406, 2008. 142
- [3.61] K. Yoshikawa, R. Matsunaga, K. Matsuda, and Y. Kanemitsu, "Mechanism of exciton dephasing in a single carbon nanotube studied by photoluminescence spectroscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 9, p. 093109, 2009. 142, 144
- [3.62] Y. Ma, M. Graham, G. Fleming, A. Green, and M. Hersam, "Ultrafast exciton dephasing in semiconducting single-walled carbon nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 217402, 2008. 28, 142
- [3.63] A. V. Gopal, R. Kumar, A. S. Vengurlekar, T. Melin, F. Laruelle, and B. Etienne, "Exciton-phonon scattering in GaAs/AlAs quantum wires," *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 17, p. 2474, 1999. 143
- [3.64] D. T. Nguyen, C. Voisin, P. Roussignol, C. Roquelet, J. S. Lauret, and G. Cassabois, "Phonon-induced dephasing in single-wall carbon nanotubes," *En préparation*, 2011. 143
- [3.65] G. Pennington and N. Goldsman, "Low-field semiclassical carrier transport in semiconducting carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 71, p. 205318, 2005. 144

- [3.66] C. Galland, A. Högele, H. E. Türeci, and A. Imamogbrevelu, “Non-Markovian decoherence of localized nanotube excitons by acoustic phonons,” *Physical Review Letters*, vol. 101, no. 6, p. 067402, 2008. [144](#)

# Conclusion et perspectives

Au cours de cette thèse, nous avons réalisé *ex nihilo* le dispositif expérimental de la technique originale de spectroscopie par saturation d'absorption, dite "spectral hole-burning", à  $1,55\ \mu\text{m}$ . Le dispositif a permis de mesurer les largeurs homogènes d'absorption : à basse température et faible excitation, la largeur homogène d'absorption des boîtes quantiques GaN/AlN est de  $16 \pm 1\ \text{meV}$ , celle des nanotubes de carbone est de  $\sim 6\ \text{meV}$ . Grâce à l'étude de l'élargissement homogène en puissance et en température, des mécanismes originaux de relaxation de population et de cohérence dans ces nanostructures ont pu être mis en évidence.

Dans les boîtes quantiques GaN/AlN, notre expérience est la première mesure directe de la largeur homogène d'absorption  $s - p_z$ . La largeur spectrale de hole-burning est  $\Gamma_{\text{hb}} = 27 \pm 2\ \text{meV}$ . Le profil du spectre de hole-burning s'avère gaussien, ce qui est compatible avec cette largeur spectrale extrêmement élevée. Par ailleurs, nous avons constaté la dépendance en racine carrée de l'amplitude du signal  $\Delta T/T$  en fonction de l'intensité d'excitation. Ceci démontre le rôle déterminant des processus à deux électrons, de type Auger, dans la relaxation de la population. À partir de ces mesures et constats, nous avons construit un modèle théorique pour l'évolution des populations électroniques. Ce modèle, tenant compte du profil spectral gaussien et de la dépendance du signal en racine carrée de la puissance, permet d'évaluer la largeur homogène d'absorption à  $\gamma = \Gamma_{\text{hb}}/\sqrt{3} = 16 \pm 1\ \text{meV}$ . Le caractère extrêmement rapide est expliqué par la présence des niveaux intermédiaires entre  $s$  et  $p_z$  qui ouvrent des chemins de relaxation non-radiative supplémentaires. Cette transition électronique est fortement influencée par l'environnement électrostatique autour de la boîte, à l'instar du profil gaussien du spectre d'absorption homogène.

Le cas des nanotubes de carbone se différencie de celui des boîtes quantiques GaN/AlN par son caractère unidimensionnel et par la nature excitonique marquée des excitations élémentaires. Les nonlinéarités (réduction de la force d'oscillateur  $\Delta f$  et élargissement collisionnel  $\Delta\Gamma$  quand l'intensité d'excitation augmente) sont dues au remplissage d'espace des phases et à l'interaction coulombienne entre excitons. Cela vient du fait que les excitons, étant des bosons, sont composés de d'électrons et de trous qui sont des fermions. Les interactions entre fermions composants, négligeables à faible excitation, doivent être tenues en compte à forte excitation où les excitons sont spatialement de plus en plus proches.

À basse température ( $T = 5\ \text{K}$ ), la relaxation de population et de cohérence est régie par des processus d'interaction exciton-exciton. Nous avons considéré

deux types d'interaction : l'annihilation exciton-exciton (EEA) dans laquelle deux excitons entrent en collision, un exciton se recombine en cédant toute son énergie à l'autre qui est promu à un état plus haut ; et la diffusion exciton-exciton (EES) dans laquelle deux excitons se rencontrent et se diffusent élastiquement dans l'espace des phases. EEA provoque une relaxation de population et ainsi de cohérence, tandis que EES fait perdre la mémoire de phase des excitons, tout en gardant la population des niveaux. Grâce à leurs signatures spectrales différentes, nous avons pu distinguer leurs contributions et les analyser quantitativement. Les résultats montrent que dans la relaxation de cohérence, EES jouent un rôle plus important que EEA ( $\xi_{EES} = 0,27$  et  $\xi_{EEA} = 0,14$ ), bien que EEA soit déterminant dans la relaxation de population, ce qui met en valeur les processus à deux excitons purement déphasants dans les nanotubes de carbone. Cette caractéristique nouvelle place les excitons dans les nanotubes de carbone à mi-chemin entre les excitons de Frenkel (électron-trou fortement liés) où la relaxation de population est dominée par des processus de type Auger (EEA), et les excitons de Wannier (électron-trou faiblement liés) où les excitons s'interagissent par des processus de diffusion élastique (EES).

L'évolution de la largeur homogène en température montre qu'à basses températures ( $T < 100$  K) la décohérence excitonique est assistée par des phonons acoustiques (dispersion linéaire en centre de zone). Nous avons évalué le coefficient linéaire  $a = 32 \pm 3 \mu\text{eV/K}$  (équation 3.58). À des températures plus élevées ( $T > 100$  K), le rôle des phonons de type *radial breathing mode* (RBM) est considérable et nécessaire à l'explication de l'élargissement homogène en température.

Quelques points restent à préciser, expliquer et explorer : l'effet des fagots de nanotubes, l'origine du signal de fond résiduel très large (dû probablement à l'absorption à deux photons), l'influence de la longueur des nanotubes...

La technique de spectral hole-burning constitue une alternative à des techniques de spectroscopie sur objets uniques, adaptée à des échantillons de haute densité. Elle pourrait être appliquée à d'autres types de micro- et nano-structures comme les nanocristaux semiconducteurs ou les fils quantiques.

## Annexe A

# Fabrication des diaphragmes

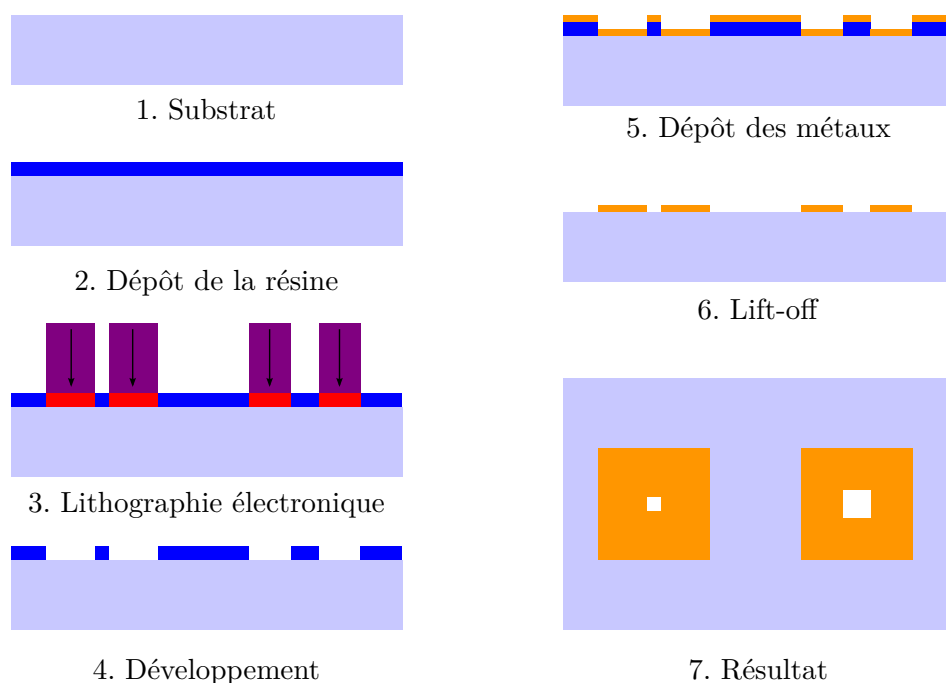


FIGURE A.1 – *Procédure de fabrication des diaphragmes sur verre.*

Nos diaphragmes sont fabriqués en salle blanche du Laboratoire, avec l'aide précieuse de Michael Rosticher et Pascal Morfin, les ingénieurs du Département. La figure A.1 illustre les étapes à suivre pendant cette fabrication. Au cœur de la fabrication sont la lithographie électronique, qui permet une très haute résolution spatiale grâce à la courte longueur d'onde de Broglie des électrons ; et le dépôt métallique par effet Joule.

## Préparation du substrat

Le substrat est découpé d'une lamelle en verre, en utilisant une pointe diamantée. Il faut ensuite nettoyer le substrat afin d'assurer une bonne cohésion métal-

verre. Pour nettoyer, nous passons le substrat 5 minute dans de l'acétone, puis 2 minute dans l'IPA, les deux dans un bain ultrason, et sécher avec un pistolet à l'azote. L'acétone est un très bon solvant qui dissout la plupart des impuretés organiques et inorganiques habituelles, mais comme l'acétone s'évapore très vite, il peut laisser des résidus même après séchage. L'utilisation de l'IPA qui s'évapore plus lentement corrige ce problème.

Afin d'enlever encore d'autres impuretés organiques, nous passons l'échantillon dans du plasma d'oxygène. C'est un nettoyage chimique à sec : les ions d'oxygène réagissent avec les atomes de carbone pour former le  $\text{CO}_2$  qui est ensuite évacué. Nous utilisons un *PLASMA CLEANER* de HARRICK PLASMA. La tension est réglée à 15 V et le temps de nettoyage est de 5 minutes.

## Dépôt de la photorésine et métallisation

La photorésine utilisée est du PMMA (PolyMethylMethAcrylate), très utilisée dans la photolithographie et lithographie électronique. Le PMMA est déposé à la tournette, l'accélération est réglée à 4000 tours/s<sup>2</sup>, la vitesse à 4000 tours/s et le temps est de 30 secondes. Le résultat est une couche homogène de PMMA d'épaisseur  $\approx 550$  nm. L'échantillon avec résine est ensuite recuit à 160°C pendant 15 minutes.

Pour la lithographie électronique, la surface de la résine doit être métallisée afin de permettre aux électrons de s'évacuer. Nous déposons une couche de 15 nm d'aluminium à l'évaporateur à effet Joule. C'est le même évaporateur qui va être utilisé pendant le dépôt du masque d'or des diaphragmes.

## Lithographie électronique

Nous utilisons un appareil de lithographie électronique *eLine* de *Raith*, qui permet une résolution spatiale de 40 nm. Concrètement pendant notre fabrication, la tension est réglée à 20 kV, l'ouverture 120  $\mu\text{m}$ , le courant 4 nA et une dose de 250  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . L'exposition de la résine sous le faisceau électronique se fait point par point (d'où une haute résolution spatiale et un temps d'exécution très long), la distance entre deux points successifs est 100 nm. Le pattern, ou réseau de points à exposer, doit être programmé et entré à l'avance.

## Développement

Le développeur utilisé est MIBK (Methyl IsoButyl Ketone) et le bain d'arrêt est de l'IPA. Nous commençons par enlever la couche d'aluminium avec une solution  $\approx 2\%$  de potasse dans l'eau pure, pendant 1 minute. Il faut aussi préparer au préalable un mélange 1 MIBK : 3 IPA en volume et de l'IPA pur. L'échantillon est trempé pendant 70 secondes dans le mélange MIBK :IPA et immédiatement après, 30 secondes dans de l'IPA pour arrêter le développement.

Après cette étape, seules les parties de la résine qui sont exposées – c’est-à-dire les carrés qui entourent les micro-trous – vont être dissoutes et enlevées par le MIBK.

### Dépôt métallique

Nous déposons ensuite 5 nm de chrome et 95 nm d’or pour une épaisseur totale de 100 nm de métal. Le chrome assure une bonne cohésion verre-métal.

### Lift-off

On utilise de l’acétone pour enlever la résine restante, et donc du métal déposé au-dessus. On agite doucement l’échantillon dans l’acétone jusqu’à ce que toute la couche de résine restante soit enlevée.

### Résultat

Il reste donc du métal (Cr + Au) uniquement dans les carrés à l’exception des micro-trous, et nous obtenons ainsi l’échantillon des diaphragmes, comme l’illustre la figure A.2.

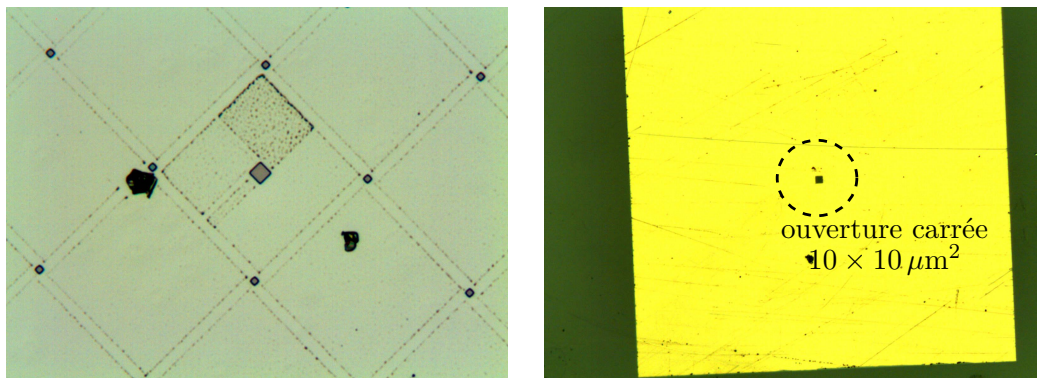


FIGURE A.2 – Images prises par microscope optique du dépôt du diaphragme or-sur-verre. Figure à gauche : résultat de lithographie électronique. Figure à droite : résultat du dépôt métallique.





## Annexe B

# Extraction de $\Delta f/f$ et $\Delta\Gamma/\Gamma$ à partir des mesures

L'analyse des données expérimentales a été présentée dans la section 3.5.3 du chapitre 3. Je détaille ici le code Matlab que nous avons développé.

**Comment s'en servir** La fonction `ChemlaLorentz` prend comme entrée :

- `DeltaF` : renormalisation de la force d'oscillateur,  $\Delta F = \Delta f/f$ .
- `DeltaG` : élargissement homogène,  $\Delta G = \Delta\Gamma/\Gamma$ .
- `G` : demi-largeur homogène d'absorption, déduite à partir des mesures aux plus basses puissances.  $G = \Gamma/2$ .
- `Linh` : largeur de la distribution inhomogène.  $Linh = \delta$ .
- `index` permet un échantillonnage flexible des énergies.
- `Abg` et `Bbg` : coefficients du fond, supposé linéaire, de photo-absorption.
- `AmpAbs` : taux d'absorption de l'échantillon.

Les variables `DeltaF` et `DeltaG` sont à déterminer pour chaque puissance d'excitation afin d'ajuster au mieux le spectre de hole-burning correspondant.

Voici le code du programme :



```
function ChemlaLorentz(DeltaF,DeltaG,G,Linh,index,
Abg,Bbg,AmpAbs)

Einit=750; Efin=850; %Plage spectrale en meV
Num=501; %Nombre de points
EnergyUnit=(Efin-Einit)/(Num-1); %Step, pas
A=zeros(Num,1); %Vecteur des énergies de sonde
for k=1:Num,
    A(k,1)=Einit+(k-1)*EnergyUnit;
end

Multi=index; %Echantillonnage
Num2=Num*Multi;
```

```

EnergyUnit2=(Efin-Einit)/(Num2-1);
A2=zeros(Num2,1);
for k=1:Num2,
    A2(k,1)=Einit+(k-1)*EnergyUnit2;
end

Chi=zeros(Num,Num2); %Matrice de Chi(E_sonde,E_nanotube)
ChiZero=zeros(Num,Num2);
DeltaChi=zeros(Num,Num2);

ChiInhomZero=zeros(Num,1); %Vecteur de Chi à tracer
ChiInhom=zeros(Num,1);
DeltaChiInhom=zeros(Num,1);
Broad=zeros(Num2,1); %Vecteur de l'élargissement homogène
DDCI = zeros(Num,1); %Absorption différentielle

E0=800.5; %\ 'Energie du laser de pompe
E1=750; %Centre de la distribution inhomogène
sigma=LInh; %Largeur de la distribution inhomogène

bg = zeros(Num,1); %Background -- fond de photo-absorption
for n = 1:Num,
    bg(n,1) = (A(n,1)-E0)*Abg + Bbg;
end

for dC=1:Num2, %Indice pour l'élargissement inhomogène
    g(dC,1)=exp(-(A2(dC,1)-E1)^2/sigma^2/2);
    %Distribution inhomogène
    F(dC,1)=DeltaF*G^2./((A2(dC,1)-E0)^2+G^2);
    Broad(dC,1)=DeltaG*(G+0*DeltaG/2)^2
    ./ ((A2(dC,1)-E0)^2+(G+0*DeltaG)^2);
end

for d=1:Num, %Indice pour l'énergie du laser de sonde
    for dC=1:Num2, %Indice pour l'élargissement inhomogène
        Chi(d,dC)=(1+F(dC,1))./(A(d,1)-A2(dC,1)
        +i*(G+Broad(dC,1)));
        ChiZero(d,dC) = 1./(A(d,1)-A2(dC,1)+i*G);
        DeltaChi(d,dC) = ChiZero(d,dC) - Chi(d,dC);
        ChiInhomZero(d,1)=ChiInhomZero(d,1)
        +imag(ChiZero(d,dC))*g(dC,1);
        ChiInhom(d,1)=ChiInhom(d,1)+imag(Chi(d,dC))*g(dC,1);
        DeltaChiInhom(d,1)=DeltaChiInhom(d,1)
        +imag(DeltaChi(d,dC))*g(dC,1);
        DDCI(d,1) = DeltaChiInhom(d,1)/ChiInhomZero(d,1);
    end
end

```

```
end
end

FitY = DDCI*AmpAbs;
plot(A(:,1),FitY(:,1) + bg(:,1),'r');
Fit=zeros(Num,2);
Fit(:,1)=A(:,1); Fit(:,2)=FitY(:,1)+bg(:,1);
save FitGammaetF.dat Fit -ASCII;

end
```

